



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

## Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

## À propos du service Google Recherche de Livres

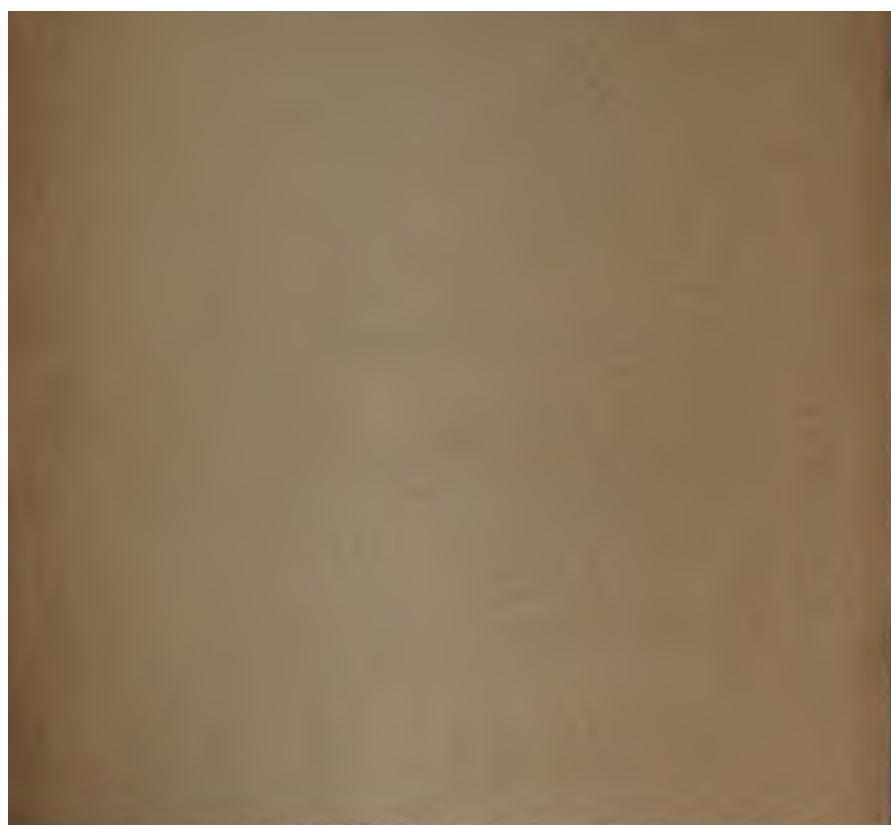
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

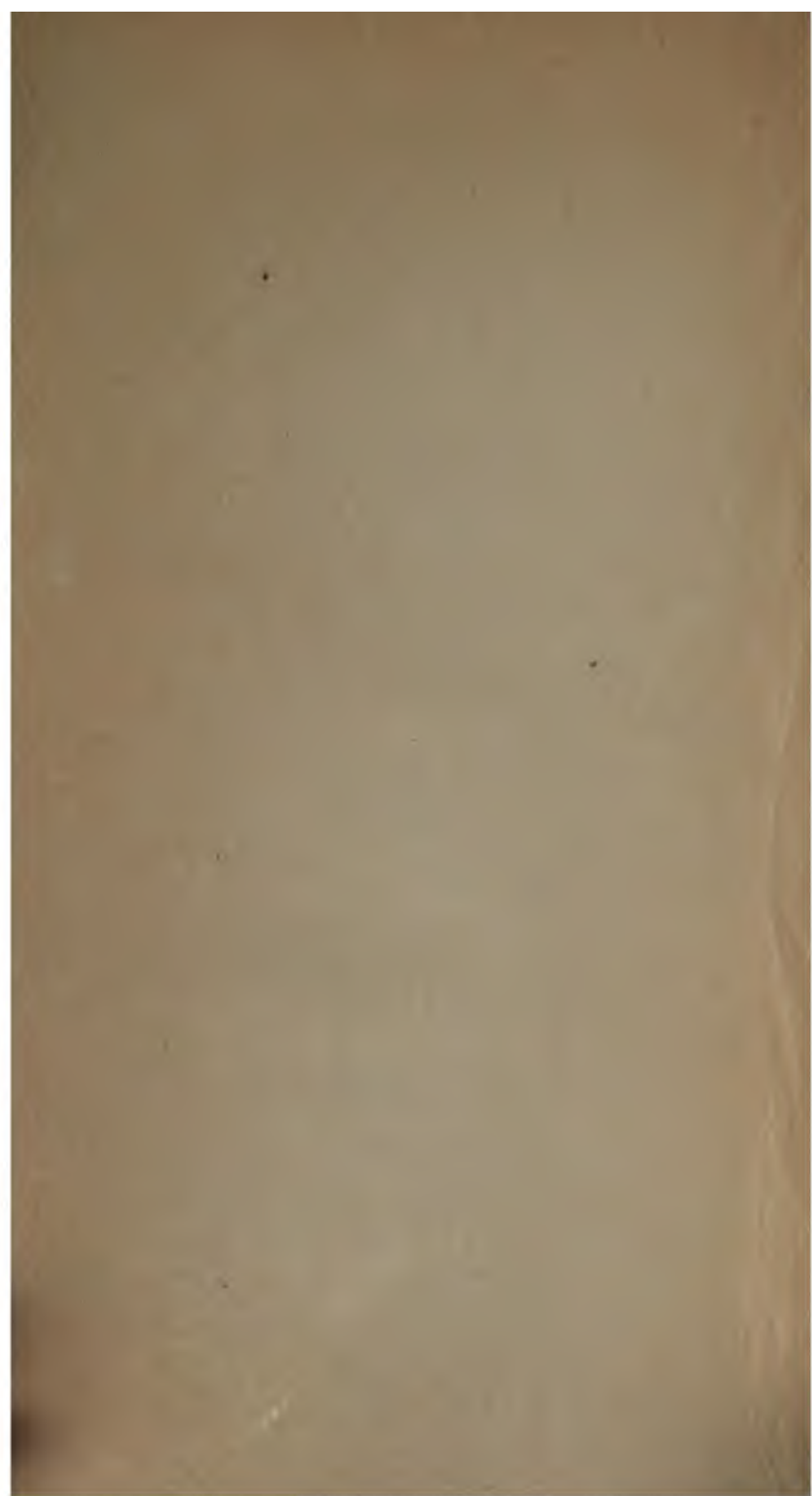


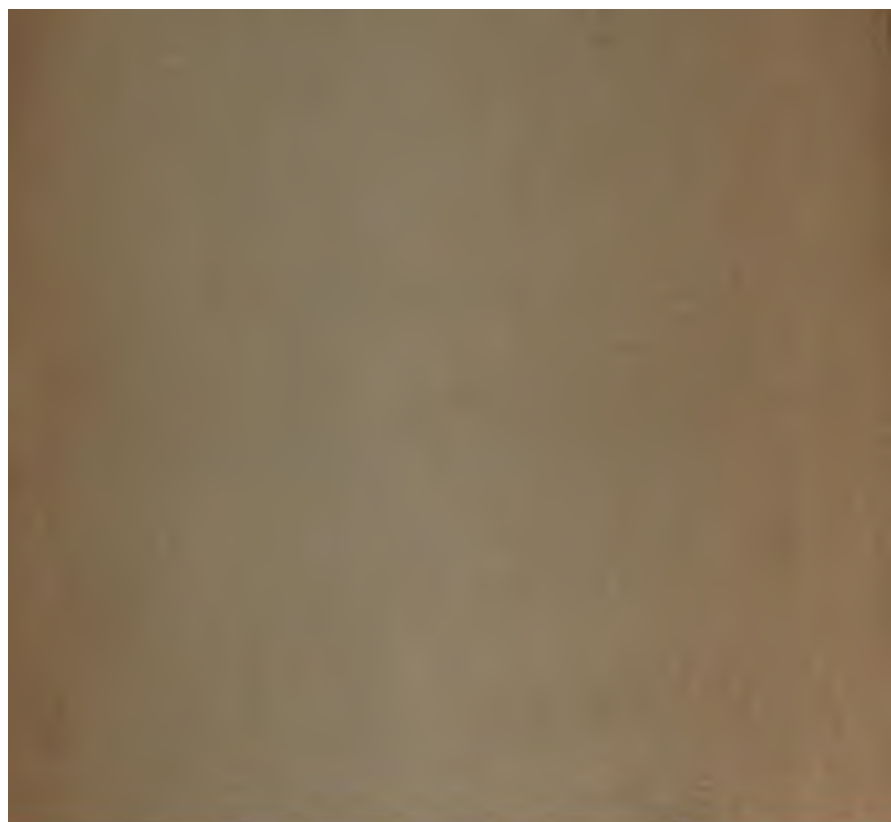
Stanford University Libraries

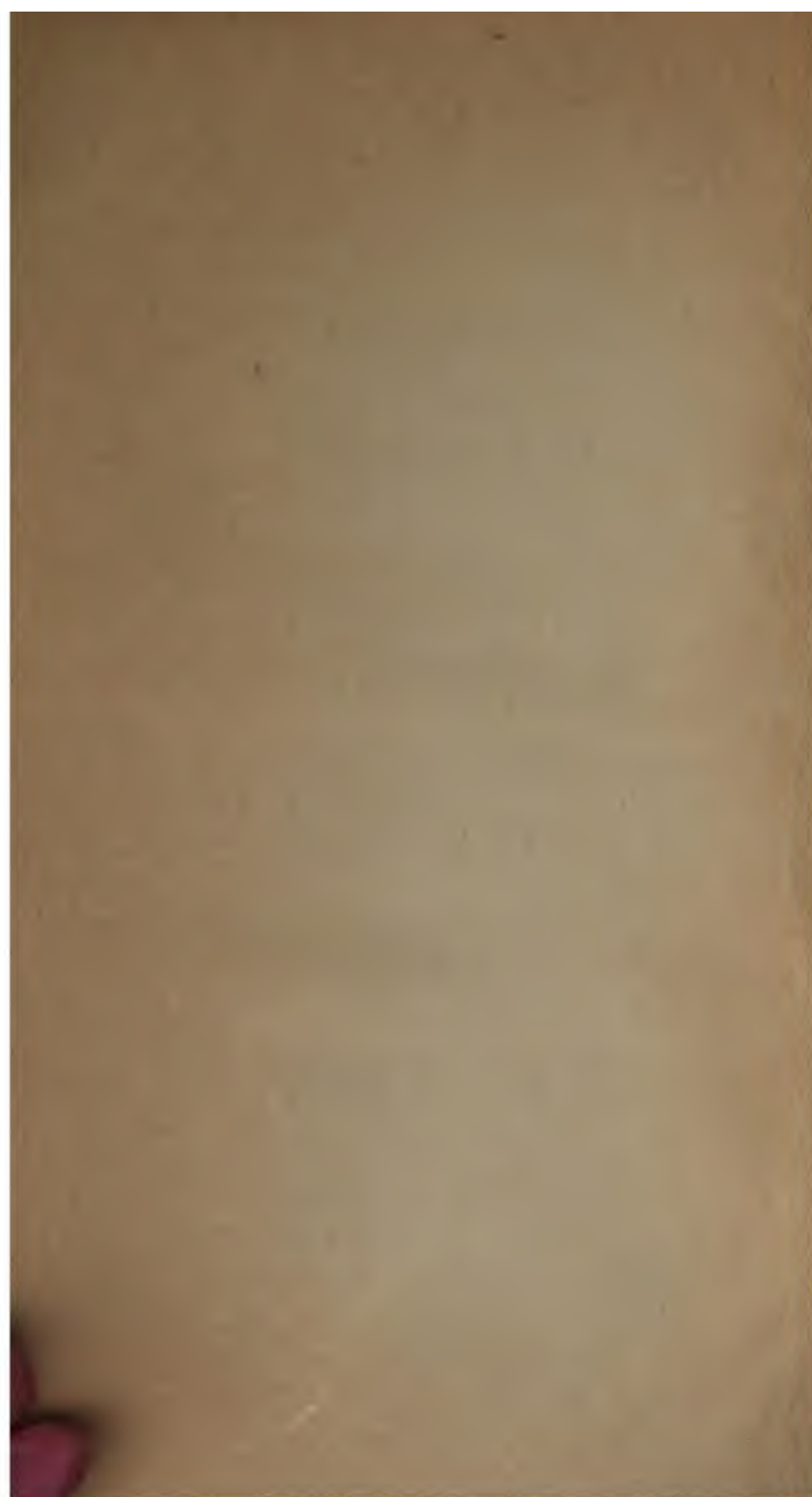


1. SET  
2. SET  
3. SET









BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE



---

**Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 41, rue Jean-Jacques-Rousseau (Cl.).**

---

BULLETIN  
DE LA  
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT  
LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES  
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

---

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,  
FAUCONNIER, FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAU, F. LE BLANC,  
W. GERSNER DE CONINCK, ROCQUES,  
G. SALET, TH. SCHNEIDER, C. VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, L. BOURGEOIS, H. GALL, M. GERBER, G. ROUSSEAU.

Secrétaire de la Rédaction : M. GERSNER DE CONINCK.

---

ANNÉE 1885

1<sup>er</sup> SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE: TOME XLIII.

---

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

30, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

**LIBRARY OF THE  
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.**

*Q.39012*

**SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.**

**MAR 5 1900**

|                   |           |                    |        |
|-------------------|-----------|--------------------|--------|
| MM. P. ADAM.....  | P. A.     | MM. E. GRIMAU..... | E. GR. |
| G. DE BECHI.....  | G. DE B.  | A. HENNINGER....   | A. H.  |
| PH. DE CLERMONT.. | PH. DE C. | W. ECHSNER.....    | W. E.  |
| P.-T. CLÈVE.....  | P.-T. C.  | X. ROCQUES.....    | X. R.  |
| AD. FAUCONNIER..  | AD. F.    | G. ROUSSEAU.....   | G. R.  |
| A. FERNBACH.....  | A. FB.    | G. SALET.....      | G. S.  |
| CH. FRIEDEL.....  | CH. F.    | TH. SCHNEIDER...   | T. S.  |
| H. GALL.....      | H. G.     | ED. WILLM.....     | ED. W. |
| M. GERBER.....    | M. G.     |                    |        |

NOTICE  
SUR  
LA VIE ET LES TRAVAUX  
DE  
CHARLES-ADOLPHE WURTZ

M. FRIEDEL

Membre de l'Institut

Quand vient à disparaître, en pleine activité, un homme qui a exercé par son intelligence et par son caractère une action puissante et féconde sur ses contemporains et sur la jeunesse qui se pressait autour de lui, c'est un devoir et en même temps un douloureux privilège pour ceux qui l'ont approché de plus près, de faire, autant que possible, revivre sa figure aimée et de maintenir ainsi son influence. Celle-ci n'est pas en effet due seulement aux découvertes et aux écrits du maître ; sa personnalité y a une large part.

*Les exemples de persévérance dans le travail, d'activité joyeuse, de simplicité, de bienveillance envers les jeunes, d'amour profond de la vérité, ne doivent pas être perdus.*

Dans l'héritage d'un homme illustre, il n'est permis qu'à un bien petit nombre (s'il en est d'assez heureux pour cela), de recueillir les dons éminents, le talent, l'éloquence, la supériorité de l'intelligence, l'esprit d'invention ; mais ce qui est à la portée de tous, ce qui féconde les germes déposés à des degrés divers en chacun, ce sont les qualités morales sans lesquelles il n'est pas de véritable grandeur.

Si nous avons cherché à retracer rapidement la vie et les travaux de notre maître profondément regretté, Ad. Wurtz, c'est

à la fois avec le désir de rendre à sa mémoire un hommage que nous voudrions moins imparfait, et de gagner au culte de la science quelques-uns de ceux qui, s'il avait vécu, seraient venus s'enflammer à son ardeur communicative.

Rien ne semble mieux fait que cette existence noble et brillante, remplie par le travail, embellie par les joies de la famille, honorée dans son pays, admirée à l'étranger, pour servir d'idéal aux jeunes gens qui veulent entrer dans la carrière des sciences. Puisse-t-il s'en trouver beaucoup qui l'imitent, et qui viennent combler les vides douloureux faits coup sur coup, par la mort, dans les rangs des chimistes français.

## I

Charles-Adolphe Wurtz naquit à Strasbourg le 26 novembre 1817.

Son père était alors pasteur à Wolfisheim, village situé près de Strasbourg, dans la fertile plaine d'Alsace. Fils unique de parents d'une modeste condition bourgeoise, qui mirent leur bonheur et leur gloire à lui donner une culture aussi complète que possible, Jean-Jacques Wurtz avait fait ses études en théologie à Strasbourg, et après la fin de celles-ci, chose rare à cet époque et dans sa situation, avait obtenu de ses parents la permission de faire un voyage en Suisse et dans le nord de l'Italie. Il était d'une nature profonde, intime, silencieuse, quelque peu sévère, disposé à prendre la vie, non du côté facile et riant, mais du côté sérieux. Sa forte culture littéraire apparaissait dans ses sermons, dont le ton était peut-être un peu trop élevé et trop philosophique pour son auditoire de simples cultivateurs.

Il était de ceux qui ne se contentent pas d'une foi de tradition ; il chercha la vérité avec ardeur et persévérance, et sur son lit de mort, il put, le visage illuminé d'une assurance filiale, se remettre entre les mains du Père céleste, et lui confier ceux qu'il allait quitter. Avant d'occuper la cure de Wolfisheim, il avait desservi pendant quelque temps celle de Bergzabern dans le Palatinat. Il fut nommé en 1826, pasteur à l'église Saint-Pierre-

accompagnés parfois d'autres amis, qui venaient passer le dimanche à la cure.

Les conversations animées auxquelles se livraient ces hommes distingués, toujours préoccupés de quelque question littéraire, artistique, philosophique ou religieuse, et la traitant à un point de vue élevé, a dû contribuer beaucoup à Wolfisheim déjà, mais surtout plus tard à Strasbourg, au développement intellectuel et moral d'Ad. Wurtz. Ce qui est certain, c'est que son éducation ne donna pas de peine à ses parents, et que dans sa famille on ne se souvient pas qu'il ait jamais été puni. Ses relations avec sa sœur et son frère furent aussi toujours des meilleures, et, s'il fut fidèle à ses affections de famille, ses amis de jeunesse l'ont toujours retrouvé tel qu'ils l'avaient connu, alors même que le temps et les circonstances semblaient avoir mis une grande distance entre eux et lui.

Il était alors un charmant enfant, aimable et toujours gai, au regard franc, aux yeux brillants, la tête ornée de boucles brunes ; vif et alerte, il accourait en sautant au-devant des amis qui venaient jouir de l'hospitalité du presbytère.

La vie ainsi commencée continua sans grand changement dans la petite maison curiale de la place Saint-Pierre-le-Jeune, lorsque M. Wurtz père fut appelé à Strasbourg.

C'est à ce moment qu'Ad. Wurtz commença à suivre les classes du Gymnase protestant (1), établissement d'instruction secondaire fondé par Jean Sturm, à l'époque de la Réformation, respecté dans son indépendance par Louis XIV et par tous les régimes qui lui succédèrent, devenu français dans son enseignement, à mesure que la population strasbourgeoise le devenait elle-même de langage, comme elle l'était depuis longtemps de cœur, et sur lequel l'autorité allemande s'est hâtée d'abattre sa main pesante pour en faire un instrument de germanisation.

Les études qu'y fit Ad. Wurtz n'eurent rien de particulièrement brillant. Sur la liste des nominations qu'il obtint pendant les huit années qu'il y passa, nous trouvons plusieurs prix d'application, un prix de géographie, un autre de mémoire et d'élo-

(1) Il entra en septième en juillet 1826.

cution, puis des accessits d'histoire et de géographie, de version latine, de version grecque, de mathématiques et de versification française. On reconnaît là un élève travaillant avec zèle toutes les branches de ses études, mais ne se distinguant spécialement dans aucune. Aussi n'est-il pas étonnant que son père lui-même, avec son esprit un peu chagrin, lui ait prédit plus d'une fois « qu'il ne deviendrait jamais rien de bien extraordinaire ».

Un cours libre de botanique accompagné d'excursions dans les environs de Strasbourg était ouvert aux élèves des diverses classes. En 1828, Wurtz, alors en sixième, suivit ce cours, qui contribua sans doute à développer chez lui l'esprit d'observation et à lui donner pour l'histoire naturelle un goût qu'il conserva toujours. Déjà pleinement lancé dans ses travaux chimiques, il se plaisait encore à lire les œuvres un peu nuageuses du naturaliste-philosophe Oken.

Comme on le voit, les études dans ce temps-là ne manquaient pas de cette variété que quelques-uns trouvent excessive aujourd'hui, oubliant qu'il importe d'offrir, dans les années de la première jeunesse, à l'homme tout entier les occasions nécessaires à son développement, et que plus d'une intelligence s'est atrophiée, ne trouvant devant elle qu'un chemin étroit qui n'était pas celui qui lui convenait.

Celle de Wurtz, malgré le développement spécial et magnifique qu'il lui donna plus tard dans le sens de ses études de prédilection, fut dès l'abord et resta toujours remarquablement ouverte dans toutes les directions : science et littérature, beautés de l'art et de la nature, tout l'attirait et lui procurait des jouissances élevées en le mettant en communion avec les grands esprits qui sont comme les guides de l'humanité vers l'idéal.

La vie de famille complétait d'ailleurs l'œuvre de l'école. Plus que la maison paternelle, un peu assombrie par le caractère et par la situation modeste du père, celle du pasteur Kreiss, l'aïeul maternel, procurait aux enfants Wurtz des distractions saines et des relations utiles. A côté du grand-père, homme respectable et plein de bonté, nous y retrouvons ses deux fils, dont l'un, Théodore, devint pour ses neveux un second père, après la mort de son beau-frère. Il les suivit dans leurs études avec un dévouement

qui ne se démentit jamais et qui fut largement récompensé par leur affection et par leurs succès. .

Les vacances se passaient habituellement au Ban de la Roche, à Rothau, dans l'habitation qu'y possédait une grand'tante. On trouvait là une nombreuse société et, par une tradition qui s'est perpétuée, une vie à la fois joyeuse et patriarcale. Les excursions dans les montagnes et dans les bois environnants, si verts et si pittoresques, fournissaient une récréation attrayante et salubre ; les usines, filatures, tissage et teinturerie, alors dans l'enfance, aujourd'hui dirigées par M. Steinheil, ancien député de l'Alsace à l'Assemblée nationale de Bordeaux, ami et parent de Wurtz, les mines et les forges peu éloignées de Framont, offraient l'occasion d'observations intéressantes. Ces souvenirs étaient de ceux qu'il aimait le plus à rappeler.

Ad. Wurtz quitta le Gymnase protestant en 1834, ayant été reçu bachelier ès lettres. Il semblait alors qu'il dût, comme bon nombre de ses condisciples, se faire inscrire au séminaire protestant, école préparatoire qui conduit aux études en théologie. C'était évidemment le vœu de son père. Mais Wurtz avait été déjà mordu par le démon de la science. Il fut sans doute encouragé dans sa vocation par un goût pareil qui était né chez son ami et condisciple Émile Kopp, autre fils de pasteur, devenu depuis un chimiste distingué, qui professa d'abord à Strasbourg, puis, à la suite du coup d'État, à Zurich, où il s'occupa surtout de chimie industrielle et qui fut aussi l'un des collaborateurs de son ami dans la rédaction du *Dictionnaire de chimie*.

Wurtz se livrait depuis quelque temps, dans la buanderie dont était pourvue la cure paternelle, comme l'était alors toute bonne maison alsacienne, à des expériences de physique et de chimie, répétition de celles qu'il avait vu faire à ses professeurs. Ces expériences, la mère les tolérait de la part de son fils préféré, le père les voyait de mauvais œil, car elles coûtaient beaucoup de temps et d'argent. Il faisait même démolir parfois par son sacrilège les petits fourneaux de briques que le futur chimiste s'était ingénié à construire.

Aussi, lorsque sa passion grandissant de plus en plus et devenant consciente d'elle-même, Wurtz déclara qu'il voulait se vouer



à la chimie, le sacristain de l'église Saint-Pierre-le-Jeune, familier de la maison et ne voyant rien au-dessus de la vocation pastorale, s'exclama-t-il : « Le père et moi, nous avions dit depuis longtemps que, de toute cette cuisine, il ne sortirait rien de bon ! »

M. Wurtz père partageait la répulsion de son subordonné pour la chimie : on comprend aisément qu'un père de famille craignît de voir son fils s'engager dans une carrière alors si nouvelle et si peu dessinée. Il s'opposa aux projets du sien et exigea qu'à défaut de la théologie, il étudiât la médecine. C'était là une profession régulière dans laquelle d'ailleurs on pensait qu'Adolphe pourrait avoir l'appui et les directions du docteur Schneider, parent et ami de la famille, et praticien très aimé à Strasbourg.

Les études en médecine avaient cet avantage pour Wurtz, qu'il pouvait, en les poursuivant, se livrer à son goût dominant : il avait à suivre des cours de chimie, un laboratoire allait lui être ouvert.

Bientôt il devint, à la suite de concours, d'abord aide-préparateur (1835), puis préparateur en titre de chimie, de pharmacie et de physique. En 1839, un nouveau concours, dans lequel il soutint une thèse sur l'*Histoire chimique de la bile à l'état sain et à l'état pathologique*, lui valut le titre de chef des travaux chimiques de la Faculté. Il en remplit les fonctions jusqu'à son départ de Strasbourg, sous la direction du professeur Cailliot, auquel, par un touchant retour, il eut le bonheur d'offrir l'hospitalité dans son laboratoire, après que le vénérable savant eût été chassé, par la conquête, de sa patrie d'adoption.

C'est là qu'il fit ses premières armes de chimiste, tout en poursuivant ses études médicales et en passant ses examens avec tant de régularité et de modestie que, dans sa famille, on n'était jamais prévenu que du résultat. Pour éviter à sa mère l'émotion de l'attente, Wurtz s'en allait à la Faculté portant sous le bras, en un paquet, l'habit noir de rigueur, et ne s'en revêtait que loin des yeux maternels.

Ses occupations sérieuses et son travail assidu ne l'empêchaient pas d'être d'une grande gaieté et d'apporter dans les amusements de la famille l'entrain qui faisait un des charmes de

sa personnalité. Il avait une jolie voix et chantait volontiers : l'occasion ne lui en manquait pas dans une ville aussi musicienne que Strasbourg.

A son retour d'Allemagne, en 1845, il avait même consenti à prendre part à une représentation du *Pfingstmontag*, la charmante comédie alsacienne d'Arnold, donnée par une société d'amateurs. Il y remplit avec beaucoup de succès le rôle de Reinhold.

Beaucoup plus tard, à Paris, il assistait régulièrement aux concerts du Conservatoire, et souvent à ceux de « la Trompette », création originale de M. Lemoine. Il réunissait aussi dans son salon quelques amis également épris de musique, pour exécuter des chœurs.

Reçu docteur en médecine le 13 août 1843 avec une thèse intitulée : *Essai sur l'albumine et la fibrine*, qui lui valut une médaille d'honneur de la Faculté, il obtint de ses parents d'aller passer une année à Giessen, où Liebig avait ouvert le premier laboratoire d'enseignement. De là datent ses relations intimes avec M. A.-W. Hofmann, dont les beaux travaux ont plus d'une fois côtoyé les siens, sans que jamais une rivalité scientifique ait pu troubler leur amitié. Il s'y lia aussi avec Strecker, savant distingué dont la mort a interrompu trop tôt la carrière, et avec M. Hermann Kopp, auteur d'une *Histoire de la chimie* justement célèbre et professeur de physico-chimie à l'université d'Heidelberg.

Liebig l'avait fort bien accueilli et l'avait même chargé de traduire quelques-uns de ses mémoires en français. Ces traductions envoyées à Paris pour être insérées dans les *Annales de chimie et de physique* préparèrent à Wurtz des relations qu'il devait retrouver un peu plus tard, et la plus utile de toutes, celle de M. Dumas.

C'est au laboratoire de Liebig qu'il commença ses recherches sur l'acide hypophosphoreux.

Après son retour de Giessen, précédé d'un rapide voyage qu'il poussa jusqu'à Vienne, il quitta Strasbourg pour ne plus y revenir qu'en passant, et il arriva à Paris vers la fin de mai 1844. Il reçut le meilleur accueil des maîtres de la science, auxquels il

se présentait avec la recommandation de Liebig et avec celle encore meilleure de travaux personnels déjà remarquables.

Il fut admis d'abord au laboratoire de Balard à la Faculté des sciences, mais n'y passa que peu de temps.

Il y travaillait pourtant avec une ardeur telle qu'un jour s'y étant attardé plus que de coutume, il trouva, lorsqu'il en sortit, la porte de la petite cour de la Sorbonne fermée. Il eut beau appeler pour se faire ouvrir : personne ne l'entendit. Peu désireux de passer la nuit entre ces vieux murs, il n'eut d'autre ressource que de ramasser de petites pierres et de les lancer dans les carreaux des fenêtres du premier étage. Cette manœuvre eut plein succès. Une fenêtre s'ouvrit; une tête blanche apparut et lui dit : « Mon enfant, que demandez-vous ? » Et sur les explications du prisonnier, Cousin lui fit ouvrir la porte et rendre la liberté.

Il entra bientôt au laboratoire particulier que M. Dumas avait installé rue Cuvier, et où il recevait libéralement les jeunes savants dignes de travailler sous sa direction.

Piria et M. Stas venaient de le quitter pour rentrer en Italie et en Belgique.

Il s'y trouva avec MM. Cahours, Melsens, Lewy, Le Blanc, Bouis, qui ont tous fait honneur à leur maître, montrant ce que peut, pour le progrès de la science, l'initiative généreuse d'un seul homme.

En 1845, Wurtz fut nommé préparateur de M. Dumas à l'École de médecine; en même temps, son maître lui procura un élève, devenu l'un de ses amis les plus fidèles, M. Eugène Caventou, aujourd'hui membre de l'Académie de médecine, qui a occupé une place et poursuivi des travaux de recherches au laboratoire de son ancien professeur, jusqu'au dernier jour. Son père, l'illustre auteur de la découverte de la quinine, sut bien vite comprendre le mérite du jeune savant; il le reçut fréquemment chez lui avec sa franche cordialité et lui prêta l'appui de son influence dans diverses occasions.

Il remplit de 1845 à 1850 les fonctions de chef de travaux chimiques de deuxième et de troisième année à l'École centrale des arts et manufactures.

Il s'était présenté, mais en vain, pour obtenir la place de con-

servateur des collections de chimie à l'École polytechnique ; le conseil d'administration lui préféra M. E. de Saint-Evre.

En 1847, un concours pour l'agrégation de chimie à la Faculté de médecine ayant été ouvert, il s'y présenta et fut nommé agrégé à la suite d'épreuves brillantes, parmi lesquelles une leçon *Sur les corps pyrogénés* a laissé une vive impression dans l'esprit de ceux qui y ont assisté. C'est au même concours que furent nommés ses amis, MM. Regnaud et Robin, qui devinrent plus tard aussi ses collègues à la Faculté.

En sa qualité d'agrégé, il fut chargé, en 1849, de faire le cours de chimie organique à la place de M. Dumas détourné du professorat par ses occupations politiques et administratives.

Il travaillait alors dans un laboratoire obscur et incommode, situé à l'école pratique de la Faculté de médecine, dans les combles du musée Dupuytren. Lorsqu'il en prit possession, il le trouva dans un tel état que son premier soin fut d'aller avec son préparateur, M. A. Rigout, acheter un pot de couleur et des pinceaux et de peindre lui-même les murs noircis par la fumée et par la poussière. Il a toujours aimé, non seulement l'exactitude et le soin dans les recherches, mais une certaine élégance dans le travail, maintenue d'ailleurs dans des limites très restreintes par les nécessités budgétaires ; et il ne lui était pas indifférent de travailler dans un laboratoire clair, gai, bien tenu, comme devraient l'être toujours ces lieux où le savant passe la plus grande partie de sa vie, et parfois compromet sa santé.

On peut deviner combien l'installation du sien laissait à désirer, si l'on se reporte à ce qu'on faisait alors pour les meilleurs. Le fait suivant montrera mieux encore ce qui en était. Un jour, l'un de ses amis les plus chers, son compatriote M. Himly, le rencontre se promenant tranquillement, contre son habitude, de long en large sur la place de l'École-de-Médecine. Cependant il avait l'air préoccupé, et à la question : « Que fais-tu là ? » il répondit : « J'ai mis une expérience en train et il y a beaucoup de chances pour que l'appareil saute. Je suis donc sorti, emportant la clef dans ma poche. Dans un moment j'irai voir ce qui s'est passé. » L'appareil avait tenu bon ; mais la précaution du jeune

un laboratoire d'histologie, fut vendue à l'imprimeur Plon. Les savants furent obligés de vider les lieux, et nos associés de vendre le matériel qu'ils avaient installé à grands frais.

C'est vers cette époque que se placent les relations fréquentes et amicales de Wurtz avec plusieurs hommes qui ont marqué dans les sciences ou dans les lettres. La plupart étaient membres de la Société philomathique, que l'on appelait alors l'antichambre de l'Institut. On était convenu de se réunir après dîner au café Procope pour se rendre ensemble à la Société dont les séances se tenaient non loin de là, rue d'Anjou-Dauphine. Parfois il arrivait que, la conversation étant particulièrement intéressante, elle se prolongeait indéfiniment et la Société se trouvait négligée ; mais la science n'y perdait rien, car les interlocuteurs étaient avec Wurtz, Foucault, Verdet et Bréguet, MM. Himly, Regnaud, Robin, Serret.

L'Institut agronomique de Versailles ayant été créé en 1850, Wurtz y fut nommé professeur de chimie ; il eut comme chef des travaux chimiques son associé Verdeil et comme préparateur, M. A. Riche, aujourd'hui professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie. Il n'eut d'ailleurs pas longtemps à faire son cours, le nouvel institut ayant été supprimé en 1852 par le prince président, qui n'aimait pas les créations du gouvernement républicain. Wurtz perdit sa place au moment même où il allait se marier, et l'agriculture dut attendre pendant vingt-cinq ans pour voir renaître cet établissement de haute science agricole, si nécessaire à son développement.

Wurtz reçut bientôt un ample dédommagement en devenant professeur à la Faculté de médecine (1853). M. Dumas avait renoncé à sa chaire ; Orfila, qui avait occupé celle de chimie minérale et de toxicologie, étant mort, les deux furent fondues en une seule et Wurtz chargé de la remplir. C'était une tâche difficile après deux prédécesseurs d'un si grand talent et d'une telle réputation. Elle ne fut pas au-dessus de ses forces, et pendant trente ans les élèves se pressèrent dans l'amphithéâtre de la Fa-

culté, entraînés par la clarté et par l'éloquence du maître. Celui-ci ne craignait pas, pour un enseignement souvent qualifié d'accessoire, mais qui mériterait plutôt le nom de fondamental, d'exposer les vérités les plus élevées de la science, sachant les rendre accessibles à tous, et attrayantes même pour ceux qui avaient hâte d'abandonner la théorie pour la pratique.

C'est là qu'il fallait le voir, maître de son sujet, sûr de son auditoire, marchant à grands pas de la table où se trouvaient préparées les expériences au tableau noir, trouvant chemin faisant des mots d'une éloquence familière et vivante, parlant avec enthousiasme des combinaisons chimiques, comme s'il s'était agi du salut des États; étonnant parfois ceux qui ne le connaissaient pas et que cette exubérance inaccoutumée dans un cours de science troublait, mais qui revenaient aux leçons suivantes, captivés et charmés; dérouteant souvent ses préparateurs par l'imprévu de son exposition et de ses gestes, quoique ses leçons fussent toujours préparées à l'avance, et cela de plus en plus, à mesure que sa carrière de professeur avançait. Ce n'était pas un érudit venant exposer paisiblement le résultat de ses veilles; c'était un savant communiquant à ses élèves la science qu'il avait vécue pour ainsi dire, dont il avait fait lui-même une partie, et qui s'était transformée sous ses yeux et par son travail. On sentait la chaleur de la lutte non pas contre ses adversaires scientifiques — jamais on n'en avait vu trace dans son enseignement — mais contre l'ignorance, l'obscurité. Et la lumière, qui s'était faite pour cet esprit supérieur, se communiquait limpide et chaude à ses auditeurs.

Ce n'était pas un auditoire seulement qu'il devait trouver à la Faculté de médecine, mais tout ce qu'il fallait pour créer une véritable école. Il y obtint un local, qui, agrandi et arrangé par ses soins, suffit pendant des années à son activité et à celle des jeunes savants qu'il sut grouper autour de lui.

La principale salle de travail, dans laquelle se tenait Wurtz, entouré de ses élèves, avait été retranchée sur le petit amphithéâtre de la Faculté. Elle était très haute, voûtée, claire, et pouvait recevoir une douzaine de travailleurs, sans compter le maître, dont la place située près d'une des grandes baies n'était

d'ailleurs guère plus large que les autres. Les balances, placées sur une tablette dans l'amphithéâtre même, n'étaient pas accessibles pendant la durée des cours. Plusieurs pièces accessoires étaient destinées d'abord aux grosses préparations, aux combustions et aux expériences encombrantes. Elles finirent par être aménagées de façon à recevoir en outre quelques-uns de ceux qui se pressaient à la porte du laboratoire.

Une petite cour jouait un rôle important, non seulement pour les opérations entraînant le dégagement de vapeurs ou de gaz nuisibles, mais pour celles que l'on faisait en vases scellés. Toute l'installation consistait en un coin dans lequel on plaçait sur les fourneaux des marmites remplies d'huile, et dans celles-ci les tubes et les matras scellés. Quand un de ceux-ci venait à sauter, la marmite était généralement brisée, l'huile prenait feu et les tubes voisins étaient entraînés dans la catastrophe; il ne faisait pas bon alors s'aventurer dans la cour, et même les habitants des maisons voisines vinrent se plaindre plus d'une fois de ces fusillades trop fréquentes.

Les places, peu nombreuses, comme on l'a vu, ne devenaient pas souvent vacantes. Un invincible attrait retenait tous ceux que les nécessités de leur carrière n'entraînaient pas au loin, et nous pourrions citer tel savant étranger (1) qui, venu à Paris pour passer six mois au laboratoire de M. Wurtz, le quitta au bout de six ans, non sans être obligé de se faire violence à lui-même.

Il est vrai que c'était un charme de travailler dans de pareilles conditions, en contact journalier avec le maître le plus accessible, le plus gai, le plus actif. Dès qu'il arrivait au laboratoire, c'était à qui lui parlerait de ses recherches, le consulterait sur tel point embarrassant de pratique ou de théorie. Les réponses ne se faisaient pas attendre et, tout en poursuivant ses propres expériences, le maître donnait son avis à chacun. Souvent quand le cas était difficile, on passait au tableau noir et alors il écoutait les questions, les objections du plus humble de ses élèves, puis prenant la parole à son tour, levait les difficultés et jetait la lumière

(1) A. Oppenheim, auteur de travaux estimés sur divers sujets de chimie organique.

dépenses de son laboratoire que la somme modeste qui lui était allouée pour ses frais de cours. Pourtant il ne s'agissait pas seulement des appareils à acheter et des produits à consommer. Le laboratoire lui avait été remis à peu près nu, et il fallut pourvoir à son installation, y amener le gaz qui commençait seulement à être employé pour le chauffage des appareils, changer bien des aménagements intérieurs qui laissaient trop à désirer. Tout cela fut fait peu à peu à l'aide des rétributions payées par les élèves. Les démarches du maître pour obtenir une subvention plus élevée n'eurent aucun succès. Lorsqu'il fit valoir les services rendus, un des savants éminents dont l'influence était alors dominante lui répondit que « tout ce qu'on pouvait, c'était de fermer les yeux sur l'irrégularité de cette manière de faire ». C'est seulement beaucoup plus tard, quand il fut nommé doyen de la Faculté, qu'il réussit à obtenir un crédit un peu plus élevé, et d'abord un seul, puis deux préparateurs particuliers pour l'aider dans ses travaux.

En 1877 les travaux de reconstruction de la Faculté de médecine amenèrent la translation du laboratoire de son ancien local dans un autre aménagé provisoirement dans les vieilles maisons faisant façade sur la rue des Écoles et sur la rue Hautefeuille.

À l'occasion de l'inauguration de ce nouveau local, les élèves de M. Wurtz lui offrirent un banquet auquel assistèrent comme invités, M. du Mesnil, alors directeur de l'enseignement supérieur ; M. Bertin, sous-directeur de l'École normale supérieure, ami de Wurtz et qui malheureusement ne lui a pas survécu longtemps ; M. Ginain, architecte de l'École de médecine. On y rappela avec émotion les souvenirs de l'ancien laboratoire, en faisant des vœux pour qu'il sortît du nouveau autant de belles découvertes, autant d'élèves distingués.

En voyant la vigueur, l'activité du maître, son esprit toujours jeune et fécond, c'est à peine si ces vœux pouvaient paraître téméraires.

Une nouvelle période de travail semblait s'ouvrir avec des ressources plus grandes. Elle ne devait durer, hélas ! que bien peu de temps.

Plus vaste que l'ancien, mieux organisé à beaucoup d'égards,



preuve, lui permirent de traverser heureusement les temps agités et de conserver le décanat jusqu'à une époque plus tranquille.

S'il consentit à sacrifier à des occupations administratives une partie de son temps précieux, c'était avec l'espoir de contribuer par l'influence que lui donnait sa position de doyen, au développement de l'enseignement scientifique dans la Faculté. Il réussit en effet à réorganiser cet enseignement, mit sur un pied tout nouveau les travaux pratiques, en particulier ceux de chimie qui n'existaient alors que sur le papier; obtint la création d'un laboratoire de chimie biologique pour son élève, M. Gautier, et de laboratoires mis à la disposition des professeurs de clinique dans les hôpitaux.

Il eut une large part à l'étude et à l'exécution commencée des nouvelles constructions de la Faculté et de l'École pratique.

C'est à l'occasion de ces projets et de ceux concernant les nouvelles Facultés de médecine de Lyon, de Bordeaux, de Lille, et de l'installation à Nancy de l'ancienne Faculté de Strasbourg, qu'à deux reprises différentes, en 1868 et en 1878, M. Wurtz parcourut les principaux centres universitaires allemands et autrichiens, et en rapporta de nombreux documents qui lui servirent à rédiger deux rapports étendus sur les laboratoires étrangers de chimie, de physiologie, d'anatomie et d'anatomie pathologique. Son premier rapport est précédé d'une lettre au Ministre de l'Instruction publique; c'était alors M. Duruy, qui a eu le grand mérite de comprendre la nécessité d'installations scientifiques moins imparfaites que celles dont étaient alors dotés nos grands établissements d'instruction. Wurtz y fait une peinture animée de ce que doit être un laboratoire moderne, avec son installation perfectionnée et son travail en commun; mais, par un triste retour, ce n'est pas en France qu'il trouve réalisé son modèle: notre pays s'est laissé devancer par les nations voisines, au grand détriment de sa culture intellectuelle, et même de son développement industriel. Pourquoi faut-il dire que maintenant encore, après tous les efforts qui ont été faits pour regagner le temps perdu, les savants français sont loin de posséder les ressources et l'organisation de travail mises à la disposition de ceux des nations rivales?

la compétence spéciale de Wurtz, les facilités particulières qu'il devait à ses nombreuses relations à l'étranger et à sa connaissance parfaite des langues allemande et anglaise, font de ces sorts des conseillers précieux à consulter pour tous ceux qui ont à construire ou à installer des laboratoires de chimie, de physiologie ou d'anatomie.

Wurtz aurait été heureux de présider lui-même à l'installation des bâtiments nouveaux de la Faculté. Toutefois, voyant que les travaux traînaient en longueur, sentant qu'il avait donné une assez grande part de son temps aux fonctions administratives, et voulant se vouer plus complètement à l'enseignement d'une science qui avait changé de face en un petit nombre d'années, il demanda et obtint, en 1874, la création d'une chaire de chimie inorganique à la Sorbonne. Il donna alors sa démission du décanat et fut nommé doyen honoraire, distinction assurément bien méritée par tant et de si longs services, entre autres, par le courage qu'il avait montré pendant le temps néfaste de la Commune, avant d'avoir quitté son poste que lorsqu'il fut appelé à Versailles, le danger étant devenu par trop grand.

Wurtz éprouvait depuis longtemps le désir d'exposer les nouvelles théories chimiques plus librement et d'une manière plus fructueuse qu'il ne pouvait le faire devant son auditoire de la Faculté de médecine. Il avait eu, grâce à la largeur de vues de Balard, qui lui prêta momentanément sa chaire, l'occasion de faire au Collège de France une douzaine de leçons sur la philosophie chimique. Mais pour arriver à un résultat utile et durable, il fallait que quelques leçons isolées, si brillantes et si élevées fussent-elles.

À la Faculté des sciences, il voulait introduire l'enseignement de ce qu'on a appelé la théorie atomique. Il professait celle-ci depuis longtemps à la Faculté de médecine, ayant toujours tenu cours à la hauteur des découvertes les plus récentes. Mais là il s'adressait à un auditoire pour l'immense majorité duquel la chimie n'avait guère d'autre intérêt, que celui d'être exigée pour un ou deux examens. Bien qu'aux élèves en médecine vissent souvent se mêler des chimistes et des étudiants de la Faculté des

sciences, attirés par le talent d'exposition du maître ou par la nouveauté de ses doctrines, il ne pouvait perdre de vue son auditoire spécial.

A la Sorbonne, s'adressant à des auditeurs mieux préparés et disposés à le suivre dans les régions élevées de la science, il pouvait se donner carrière plus librement et espérer un résultat plus complet de son enseignement.

Pour couronner celui-ci, il fallait un laboratoire où il pût recevoir les élèves de la Faculté et former les jeunes maîtres. Il n'eut pas le bonheur de l'obtenir. Au moment de la création de la nouvelle chaire, les locaux misérablement insuffisants de la vieille Sorbonne ne permirent pas de donner à Wurtz même un laboratoire pour la préparation de son cours, à peine un dépôt pour quelques appareils et quelques produits. Les expériences devaient être préparées à la Faculté de médecine et les appareils et les produits apportés de là et remportés après chaque leçon. Grâce à la bonne volonté du professeur et de son habile préparateur M. Salet, devenu en 1878 maître de conférences à la Faculté des sciences et remplacé par M. Gchsner de Coninck, gendre du professeur, le cours ne souffrit pas trop de cette organisation insolite. Dans les derniers temps seulement, en 1881, un petit laboratoire laissé libre après la mort d'Henri Sainte-Claire Deville, fut attribué à M. Wurtz pour la préparation du cours.

Il comptait entrer bientôt aussi en possession d'un local convenable pour ses recherches personnelles et pour celles de ses élèves, dans cette sorte d'Institut chimique provisoire, pour employer une expression usitée en Allemagne, dont les travaux de la future Sorbonne ont amené la construction, avenue de l'Observatoire. Il attendait avec impatience l'achèvement de ces travaux, auxquels il s'était vivement intéressé, donnant ses avis à l'éminent architecte, M. Nénot. Il se proposait de s'y installer et de quitter définitivement le laboratoire de la Faculté de médecine, seul lien qui le retint encore à cette Faculté, car il avait, dans les dernières années, cessé d'y professer et y avait été remplacé, pour le cours, par deux agrégés, ses élèves, Henninger, enlevé trop tôt à la science, moins de six mois après la mort de son maître, et M. Hanriot.

A. Kreiss, A. Ladenburg, Ch. Lauth, Lecoq de Boisbaudran, J.-A. Le Bel, G. Leser, A. Lieben, E. Lippmann, W. Louguinine, A. Lourenço, R. de Luna, Magnier de la Source, Menchoutkine, A. Michael, M. Michaileanu, H. Morley, W.-H. Mochnine, A. Naquet, M. Nevolé, H. Norton, W. Oechsner de Coninck, E. Patry, Ad. Perrot, L. Pfaundler, R. Pictet, E. Pieron, G. Pouchet, G. Poupinel, E. Reboul, A. Richard, Ch. Richet, E. Risler, H. Roos, A. Roussille, G. Salet, A. Saytzeff, A. Scheurer, A. Scheurer-Kestner, H. Schiff, E. Sell, R.-D. Silva, G. Steinheil, J. Tcherniac, L. Thiercelin, B. Tollens, H. Trommsdorff, E. Varenne, G. Vogt, E. Walitzky, M. Wassermann, H. Weisgerber, E. Werner, A. Weyer, J. Wheeler, E. Willm.

Mais ce n'est pas là la liste complète de ses élèves, qu'il serait d'ailleurs impossible de reconstituer aujourd'hui, les registres du laboratoire ayant été détruits. Plusieurs étaient déjà morts en 1881 : M. Burney, Couper l'auteur infortuné d'une théorie des composés organiques fondée sur la tétratonicité du carbone, qui parut presque en même temps que celle de M. Kekulé, Febvre, Lautemann, Leclanché, Michaelson, Oppenheim ; d'autres n'avaient pu être prévenus à temps : MM. Atkinson, Bolton, Buchanan, Emmonds, G. C. Foster, Herrera, Machuca, Oser, Rayman, de Santos, Maxwell Simpson, Tibiriça, etc.

Il n'eut guère le temps de jouer un rôle au Sénat et n'y parla qu'à l'occasion de la loi sur l'importation des salaisons américaines. Rapporteur de la commission, il concluait à la libre entrée de ces viandes, convaincu par une étude approfondie de la question que la trichine ne présentait aucun danger, en raison des habitudes des paysans et des ouvriers français. Ce n'est pas dans ce cas seulement qu'il défendit la solution libérale ; il avait toujours agi de même. Pendant son décanat, il avait été partisan de l'admission des femmes sur un pied d'égalité aux cours et aux examens de la Faculté de médecine. Il avait favorisé l'établissement de cours libres et l'extension de l'enseignement, soit à cette Faculté, soit à celle des sciences.

Enfant de la réforme du libre examen, il fut grand ami de

outre que le vieillard, plus que septuagénaire, était allé pendant le siège de Paris, relever les blessés au milieu de la bataille, pour les ramener dans l'ambulance organisée par lui.

Wurtz avait pu le voir à l'œuvre, car lui-même mit pendant ces mois douloureux, toute son activité au service de la patrie, dans les ambulances et sur le champ de bataille. Le cœur meurtri par nos revers et par la crainte d'une paix plus cruelle encore que la défaite, séparé des siens comme l'étaient alors la plupart des Parisiens, il trouvait une consolation et une force dans l'accomplissement acharné du devoir. Après la bataille de Buzenval, la Société française de secours aux blessés, du conseil de laquelle il faisait partie, lui avait confié la pénible mission de chercher le corps d'Henri Regnault. Il rendit compte à l'Académie des sciences, le 23 janvier, des efforts infructueux faits par lui, pour retrouver les restes du fils de son illustre confrère. Comme on sait, c'est au cimetière du Père-Lachaise, au milieu de beaucoup d'autres, qu'il fut reconnu le 24 janvier.

Wurtz resta toute sa vie fermement attaché à l'Église dans laquelle il était né, celle de la confession d'Augsbourg ; il tenait à elle non seulement par ses traditions, par ses souvenirs, mais par ses convictions, et il le fit voir en lui consacrant une notable part de son temps. Membre du consistoire et de plusieurs synodes, il était des plus assidus aux séances, et son action s'exerça toujours dans un sens large et pratique, car sa foi n'avait rien d'étroit.

N'eût-elle pas été naturellement large et tolérante chez un esprit aussi élevé, elle le serait forcément devenue, semble-t-il, par l'influence d'une culture étendue autant que variée. L'étude des problèmes les plus ardues que l'on peut se poser au sujet de la matière, lorsqu'elle n'absorbe pas les intelligences au point de les fermer à tout ce qui ne se rapporte pas aux corps ou à leurs propriétés, est bien faite pour élargir l'esprit et pour lui donner une juste défiance de lui-même. S'il veut pousser au delà d'un certain point, monter de cause en cause, chercher, je ne dirai pas même le pourquoi, mais le comment des choses moins prochaines, il se heurte bientôt à ce qui est, pour lui, contradiction,

impossibilité. Il perd pied dans ce terrain mouvant, et bientôt il faut qu'il redescende dans des régions moins périlleuses, où l'expérience donne une réponse péremptoire à des questions plus discrètes. Mais il lui reste de ces tentatives faites dans un domaine qui semble inaccessible, quoique appartenant au monde matériel, le souvenir des hypothèses, des affirmations hasardées des divergences d'idées qu'il a rencontrées chez les plus savants, et s'il en conclut que la conscience a bien le droit d'avoir, elle aussi, ses *a priori*, puisque la science ne peut pas s'en défendre, il en vient à juger avec indulgence les variations des opinions et des croyances humaines.

Wurtz contribua pour une large part à la réorganisation, à Paris, de l'ancienne Faculté de théologie protestante de Strasbourg. Il continua à s'intéresser à la prospérité de cet établissement, et accepta la présidence d'une société fondée pour l'encouragement des études théologiques. L'alliance de la science et de la religion qu'on traite souvent de chimère, il la savait possible par son expérience personnelle, il l'avait vue réalisée chez bien des hommes éminents, et il en sentait tout le prix, à la fois pour la religion qu'elle rend plus humaine, et pour la science à laquelle elle donne des ailes pour s'élever vers l'idéal.

Vers 1856, il existait à Paris une société de jeunes chimistes qui se réunissaient dans un but d'instruction mutuelle. En 1858, Wurtz eut la pensée heureuse de la transformer en une société savante. Il sut obtenir le concours de Dumas, de Balard, de H. Sainte-Claire Deville, de Thénard, de MM. Pasteur, Cahours, Berthelot et de bien d'autres. Il organisa le *Bulletin*, publication des travaux originaux présentés à la Société, en même temps que le *Répertoire de chimie pure*, qui donnait le résumé des travaux chimiques publiés en France et à l'étranger. Un *Répertoire de chimie appliquée*, dirigé par M. Barreswil, y était joint et rendait un pareil service à l'industrie. Quelque temps après (1864), les trois journaux furent fondus en un seul pour raison d'économie, et Wurtz continua à s'occuper activement de la publication du nouveau *Bulletin*, dont les premiers volumes renferment

beaucoup d'articles et d'intéressantes observations critiques de sa main.

Dès sa fondation, la Société chimique prit rang parmi celles qui rendent aux sciences des services sérieux par ses séances, par ses publications et par les belles conférences que donnèrent, à sa demande, ses principaux membres. Wurtz en fit plusieurs : l'une en 1860, sur l'histoire générale des glycols ; trois en 1863, sur quelques points de philosophie chimique ; puis une dernière, en 1888, sur l'aldol, dans laquelle il montra encore une fois, à son auditoire charmé, toutes ses qualités de professeur et son incomparable entrain.

Nommé secrétaire de la Société au moment de sa réorganisation, il remplit, à plusieurs reprises, les fonctions de président (1864, 1874, 1878). Il assistait fréquemment aux séances de la Société et lui réservait souvent ses communications les plus intéressantes.

En 1872, après nos désastres, au moment où chacun était pénétré de la nécessité de relever la patrie abattue, par le travail, par l'étude, par le concours de toutes les bonnes volontés, il saisit l'idée de créer une association pour l'avancement des sciences, analogue à l'Association britannique, qui a rendu tant de services en Angleterre. Il y vit un moyen de pousser à la décentralisation scientifique, d'intéresser à la science un grand nombre de ceux qui l'ignorent, d'encourager les travailleurs de province, qui se sentent souvent si isolés dans leurs efforts, de créer enfin un budget volontaire de la science. Sa conviction, sa parole enflammée n'eurent pas de peine à convaincre d'autres hommes dévoués : Combes, Delaunay, Claude Bernard, Bouillaud, Broca, MM. de Quatrefages, d'Eichthal, Masson et l'Association française tenait, en 1872, son premier congrès à Bordeaux. Le succès de celui-ci assurait celui des autres, et aujourd'hui, après douze années d'existence, il est permis de dire que l'Association a atteint et dépassé ce que pouvaient attendre d'elle ses fondateurs.

Wurtz ne cessa pas de s'occuper activement de sa marche. Il présida le congrès de Lille en 1874 et prononça, à cette occasion, un important discours sur *la théorie des atomes dans la concep-*

Presque toutes les Académies et Sociétés savantes étrangères tinrent à honneur de l'inscrire au nombre de leurs associés ou de leurs correspondants. Nous avons déjà cité la Société royale de Londres ; nous ajouterons les Académies de Berlin, de Vienne, de Munich, de Saint-Pétersbourg, de Turin, de Venise, de Bologne, d'Upsal, d'Édimbourg ; celle des Lincei de Rome ; les Académies royales de Belgique et d'Irlande ; les Sociétés chimiques de Londres et de Berlin ; les Sociétés des sciences de Hollande, de Göttingen, de Trieste ; la Société industrielle de Mulhouse, etc.

La Société royale de Londres lui conféra, en 1881, la médaille Copley, celle de ses récompenses à laquelle est attachée la plus haute valeur et dont les titulaires sont fort peu nombreux.

En 1878, la Société chimique de Londres l'invita à faire, devant elle, dans l'amphithéâtre de la Société royale, la leçon dédiée à la mémoire de Faraday. Wurtz choisit pour sujet : *La constitution de la matière à l'état gazeux*, ce qui lui permit de rappeler en commençant les belles recherches de Faraday sur la liquéfaction des gaz. Il s'acquitta de sa tâche honorable avec son talent accoutumé et revint d'Angleterre après un court séjour, enchanté de l'accueil cordial et de l'hospitalité empressée qu'il y avait trouvés, en particulier auprès de son savant ami, M. Gladstone ; de M. Williamson, l'un des pères de la chimie atomique dont le rapprochaient tant d'idées et de sentiments communs ; de MM. Siemens, Warren de la Rue, Spottiswood, etc.

Il avait déjà, en 1862, fait une leçon devant la même Société, à l'occasion de l'exposition universelle de Londres : *Sur l'oxyde d'éthylène considéré comme un lien entre la chimie organique et la chimie minérale*.

Chevalier de la Légion d'honneur en 1850, officier en 1863, commandeur en 1869, il fut nommé en 1879 membre du conseil de l'ordre et en 1881 grand officier.

Il n'avait reçu qu'un petit nombre de décorations étrangères ; celles de chevalier d'Isabelle la Catholique d'Espagne et du Christ du Portugal, lui étaient venues quand il était encore fort jeune. Plus tard, il reçut encore celle de commandeur de la Rose du Brésil et de l'ordre de François-Joseph d'Autriche. Il fut désigné



réserve de sa sœur, M<sup>me</sup> Gruner, qui, malgré l'éloignement, était restée tendrement unie à son frère par un attachement réciproque.

C'était un milieu jeune et joyeux dans lequel Wurtz semblait être le plus jeune et le plus gai.

Il aimait d'ailleurs à l'agrandir encore, dans son hospitalité large et cordiale. Non seulement ses amis, ses confrères, ses collègues, mais ses élèves l'ont éprouvé bien souvent. Soit à Paris, soit à la campagne qu'il habitait pendant l'été, à Maisons-Laffitte d'abord, puis à Montfermeil, et dans les derniers temps à Fromenteau, près de Juvisy, où il avait acheté une belle propriété, située sur le flanc de la vallée de Seine, il se plaisait à les recevoir et à leur faire partager les jouissances que lui donnait la campagne.

Sa santé avait toujours été excellente. En 1867, après les fatigues de l'exposition universelle, du jury de laquelle il avait fait partie et qui avait été pour les chimistes parisiens l'occasion de réunions nombreuses dans lesquelles ils avaient cherché à faire le meilleur accueil aux savants étrangers, Wurtz s'était senti souffrant. Il avait craint un moment des désordres sérieux du côté du cœur; mais c'était une névrose due à un excès de fatigue et qui céda au repos des vacances.

Il avait d'ailleurs une bonne hygiène dans laquelle on ne pouvait blâmer que son excès d'activité. Il avait toujours aimé les exercices du corps, les grandes courses à pied, la pêche (la pêche à la ligne, chose étonnante chez un homme aussi peu capable d'immobilité), la natation, la chasse, la gymnastique qu'il a pratiquée régulièrement jusque dans les derniers jours de sa vie.

Il n'avait pas plus que beaucoup de chimistes, été épargné par les accidents du laboratoire. Essayant de faire réagir un jour du sodium sur du protochlorure de phosphore et voyant que la réaction ne se produisait pas à froid, il chauffa le mélange dans un tube ouvert. Au bout de quelques instants, il se produisit une violente détonation, et les fragments du tube vinrent cribler la figure et les mains de l'opérateur. On eut d'abord de vives craintes pour sa vue, puis après quelques jours tout danger

Néanmoins son état était loin de paraître grave. Dur envers lui-même, il ne laissait rien voir de ses souffrances et de ses préoccupations, s'il en avait, pour sa santé. Ce qui l'occupait le plus alors, c'était la pensée de couronner sa belle carrière en remplaçant comme secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, son illustre maître, Dumas.

Il avait consulté ses amis à cet égard et ceux-ci, le sentant surchargé de travail, et pourtant si bien fait pour la nouvelle tâche qui semblait s'offrir à lui, l'avaient encouragé à poser sa candidature, mais en faisant dans sa vie une place plus qu'équivalente par l'abandon de plusieurs des fonctions qu'il remplissait. Il l'avait promis ; on pouvait croire que son dernier désir serait accompli et qu'il serait placé à la tête de l'Académie des sciences par l'affection, l'estime et l'admiration de ses confrères. Mais le mal faisait des progrès rapides.

Atteint d'une affection de la vessie et de la prostate qui prit tout à coup une tournure fatale, il fut enlevé presque subitement sans que les siens eussent pu prévoir le coup qui allait les frapper, sans que ses amis se doutassent de la gravité du mal. Lui-même s'en est-il rendu compte ? A-t-il voulu épargner à sa famille la douleur des adieux ?

Le lundi 12 mai, en se réunissant, l'Académie des sciences apprenait avec stupeur que l'un de ses membres les plus illustres, les plus aimés, l'un de ceux sur lesquels il semblait qu'elle pouvait compter pour longtemps encore, venait de lui être enlevé le jour même. Elle leva la séance en signe de deuil, vivement émue du coup nouveau dont elle était frappée et par lequel Wurtz suivait de si près dans la tombe son maître Dumas.

Dès que la douloureuse nouvelle se répandit, les témoignages de sympathie, de regrets arrivèrent de toutes parts à sa famille et à l'Académie. Ses anciens élèves envoyèrent de tous les points de l'Europe l'expression de leur douloureuse surprise avec des couronnes qui couvrirent son cercueil.

Des notices nécrologiques lui furent consacrées par les savants les plus capables de l'apprécier dignement : la première par M. Berthelot, son émule de trente ans, mieux à même que personne, comme il le dit lui-même, « de juger toute la grandeur de la car-

La chimie vraiment scientifique est née, il y a un siècle, entre les mains de Lavoisier. Wurtz l'a dit dans une phrase éloquent, qui a suscité beaucoup de clameurs, parce qu'elle n'a pas été coinprise, et qu'on a voulu la prendre isolée de ce qui la complétait et en donnait l'explication.

Mais, pendant les cinquante dernières années, cette science nouvelle a subi une transformation complète, et ses progrès étonnants ont dépassé tout ce qu'il était permis d'imaginer. Ceux mêmes qui, il y a une trentaine d'années, se trouvaient comme Gerhardt à la tête de la nouvelle école auraient peine à reconnaître aujourd'hui leur œuvre. Ce qu'ils considéraient comme impossible a été réalisé.

C'est là une gloire à la fois et une difficulté.

Lorsqu'une science avance aussi rapidement, l'enseignement public, dans sa marche prudente, a peine à en suivre le mouvement, surtout quand il est, comme chez nous, voué à l'uniformité par son organisation même.

Ce ne sont pas seulement des faits et des points de vue nouveaux qui ont été découverts et dont il s'agit de faire connaître au moins les plus importants à ceux qui doivent être initiés aux éléments de la science ; le langage lui-même a dû être transformé pour exprimer des idées nouvelles, et rien n'est plus difficile à faire accepter qu'un changement de langue.

De là des tiraillements et des luttes auxquelles Wurtz s'est trouvé forcément mêlé, alors qu'il était beaucoup plus porté par ses goûts aux paisibles recherches expérimentales qu'aux polémiques. Ce sont ses découvertes qui l'ont poussé en avant ; car il a toujours cherché à déduire les conséquences théoriques des faits nouveaux.

Il n'était pas un novateur désireux du changement, et nul n'a rendu plus éclatante justice aux fondateurs de la science, nul n'a mieux compris et montré, par exemple, dans ces pages admirables qui servent d'introduction à son Dictionnaire de chimie, la part dont chacun des grands chimistes a enrichi le patrimoine commun.

Mais il n'oubliait pas que, si les pierres façonnées de leurs mains trouvent place d'une manière définitive dans l'édifice de la

science, le plan du monument doit s'étendre à mesure que des matériaux nouveaux s'accumulent, et parfois se modifier.

Il n'a jamais hésité à procéder à ces changements nécessaires et à s'efforcer de les introduire dans l'enseignement. Il estimait avec raison que les jeunes esprits auxquels celui-ci s'adresse gagnent beaucoup à ne pas voir la science se dresser devant eux comme quelque chose d'achevé et d'immuable, mais comme un tableau encore sur le chevalet, dont certaines parties sont plus avancées que d'autres et peuvent être considérées comme définitives, dont d'autres, au contraire, ont été modifiées déjà et devront l'être encore, laissant voir quelque chose comme ces *repentirs* qui, dans les dessins des maîtres, offrent tant d'intérêt et sont si précieux pour l'instruction des artistes.

On a quelquefois reproché à Wurtz d'attacher une trop grande importance à la théorie et de la défendre avec autant de chaleur que si elle était la vérité même.

Il croyait, en effet, les théories nécessaires au progrès de la science. Quelle est la grande découverte qui n'ait pas été le résultat d'idées théoriques ou qui n'en ait pas fait naître de nouvelles ? Quel est le savant qui consentirait à expérimenter sans but, sans fil conducteur ?

Mais il connaissait trop bien l'histoire de l'esprit humain pour ne pas comprendre ce que toute théorie a d'imparfait. Chacune de celles qui ont régné tour à tour a dû être remplacée, mais ce n'est pas sans avoir laissé une trace ineffaçable et sans avoir amené avec elle un progrès. Il en sera sans doute de même pour celles que nous défendons aujourd'hui : elles ne sont pas la vérité même, mais un pas important fait vers la connaissance de la vérité, un instrument de progrès et de découvertes, qui a montré et montre chaque jour sa puissance non encore diminuée. C'est à ce titre qu'il la plaçait haut, tout en appelant de ses vœux une synthèse plus générale dans laquelle les lois aujourd'hui établies rentre-raient comme des cas particuliers.

D'ailleurs s'il aimait la théorie, nul n'attachait plus d'importance que lui à la rigoureuse observation des faits. Malgré la vivacité de son imagination et la promptitude de son esprit, il était un expérimentateur si habile et si consciencieux qu'au-

cune de ses expériences n'a jamais été prise en défaut. Il est vrai qu'il ne se contentait jamais d'une seule pour y asseoir ses conclusions. Il répétait chacune un grand nombre de fois, en ne se lassant pas de la varier et de la contrôler de cent manières. C'est ce qui donne à tous ses travaux un tel cachet de sûreté et de perfection. On peut s'abandonner sans danger aux spéculations théoriques lorsqu'on est assuré de reprendre ainsi pied sur le terrain ferme de l'expérience.

Wurtz est entré dans la carrière au moment où Dumas venait d'établir le grand fait de la substitution, au moment où Laurent, suivi un peu plus tard de Gerhardt, cherchait à en tirer les conséquences. Le système dualistique, poussé à l'extrême par le plus grand de ses défenseurs, Berzélius, était fortement ébranlé ; mais la théorie nouvelle qui devait le remplacer n'était pas encore née.

Laurent avait bien émis celle des noyaux, d'après laquelle les combinaisons chimiques formeraient des édifices moléculaires composés d'une portion essentielle, le noyau auquel viendraient se surajouter les éléments, tels que le chlore, le brome, l'oxygène, le soufre, le noyau lui-même étant susceptible de se modifier par substitution, tout en conservant sa structure primitive, et cette substitution pouvant être faite avec des éléments ou bien avec des corps composés faisant fonction de radicaux. Mais c'était là l'embryon d'une théorie plutôt qu'une théorie complète. On y trouve une réaction contre les idées dualistiques, ainsi que le germe de l'idée unitaire défendue si fortement peu d'années après par Gerhardt ; on peut y voir même une première ébauche de la notion de type qui devait être précisée avec tant de bonheur par le même Gerhardt. Mais c'était une tente provisoire qui ne pouvait abriter longtemps les chercheurs. Il fallait des découvertes nouvelles pour condenser et rectifier à la fois ces idées encore vagues. Celles qui se sont succédé entre les mains de Wurtz ont contribué plus qu'aucune autre à ce développement.

Lorsque nous examinons ses travaux à la suite les uns des autres, nous trouvons qu'ils s'enchaînent avec une logique admirable. Tantôt nous avons affaire à des découvertes prévues et comme saisies à l'avance par l'esprit pénétrant du maître, qui

avait entrevu les conséquences d'une théorie, ou simplement d'analogies inaperçues avant lui ; tantôt ce sont de ces rencontres heureuses dont savent tirer parti seulement ceux qui l'ont mérité par un travail assidu et par une forte préparation. Toujours, venant chacune à son moment, elles sont riches en conséquences et font faire un pas en avant, non seulement à la connaissance exacte des faits, mais en même temps aux notions théoriques.

Ce n'est pas sans raison que M. Hofmann, dans la notice nécrologique lue devant la Société chimique de Berlin, le 26 mai, les a comparées à des perles enfilées sur un même cordon et formant un collier précieux.

Le premier travail important, commencé à Giessen, terminé au laboratoire de M. Dumas, est celui qui a pour objet l'étude de la constitution de l'acide hypophosphoreux : Dulong et H. Rose avaient attribué à cet acide les formules  $\text{Ph}^2\text{O}^3$  et  $\text{PhO}$ . Wurtz s'était proposé de décider entre ces deux formules par l'analyse d'un certain nombre de sels.

Ses expériences lui prouvèrent que tous retiennent énergiquement deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène, c'est-à-dire la matière d'une molécule d'eau.

Est-elle contenue dans la molécule d'acide à l'état d'eau, se demande le jeune savant ? Elle n'a pas le caractère d'eau basique, puisqu'elle ne peut pas être remplacée par une quantité équivalente d'une base. Il n'existe pas de sel acide, ni de sel double potassique et sodique, « genre de combinaison qui caractérise les acides à plusieurs bases ». Ce n'est pas non plus de l'eau de cristallisation, puisqu'elle ne peut être chassée sans une destruction complète de la molécule. Il discute ensuite l'hypothèse de Rose, qui consistait à admettre la présence de l'hydrogène phosphoré tout formé dans les hypophosphites, et ajoute ces paroles significatives : « J'avais entrepris ce travail dans l'espoir de pouvoir confirmer cette théorie. L'expérience étant venue déposer contre elle, j'ai été conduit à en admettre une autre qui me paraît plus en harmonie avec les faits. »

Pour lui l'hydrogène entre dans le radical de l'acide ; l'acide

anhydre a pour formule, en se servant de la notation actuellement employée,  $\text{Ph}^3\text{H}^4\text{O}^3$ , l'acide hydraté  $\frac{1}{2}(\text{Ph}^3\text{H}^4\text{O}^3\text{H}^2\text{O})$ , ou en regardant avec Liebig tous les acides comme des hydracides  $\frac{1}{2}(\text{Ph}^3\text{H}^4\text{O}^4\text{H})$  ou simplement  $(\text{PhH}^2\text{O}^2)\text{H}$ .

Les résultats avancés par le jeune savant furent contestés par les maîtres de la science, Berzélius et Rose. C'est lui qui avait raison. Il le prouva en répétant et en variant ses expériences. Il n'est pas besoin de dire qu'elles ont pris place, comme toutes celles d'un expérimentateur aussi sagace qu'habile et consciencieux, dans la science définitive. La formule qu'il a adoptée est celle qu'on admet encore aujourd'hui et qu'ont confirmé les faits découverts depuis et toutes les analogies.

Après l'acide hypophosphoreux, il étudia aussi l'acide phosphoreux et les phosphites, découvrit plusieurs composés éthers de l'acide phosphoreux, et arriva à des conclusions analogues à celles qu'il avait formulées pour l'acide hypophosphoreux.

L'acide renferme le phosphore uni à l'hydrogène et à l'oxygène ; il est bibasique, tandis que l'acide hypophosphoreux est monobasique. Plaçant à la fin de son mémoire, en regard, les trois acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique, il fait voir que « la quantité d'hydrogène demeure constante pour ces trois acides et que leur pouvoir basique augmente avec la proportion d'oxygène ».



Acide hypophosphoreux.



Acide phosphoreux.



Acide phosphorique.

Cette remarque a pu être appliquée telle quelle aux combinaisons organiques.

Il montre aussi que la théorie de Davy se prête mieux que celle de Lavoisier à la représentation des faits, l'une obligeant à admettre des corps hypothétiques, tels que l'oxyde  $\text{Ph}^2\text{O}$ , et l'autre n'étant, en définitive, que l'expression directe des analyses.

Au cours de ses expériences sur les hypophosphites, Wurtz fit cette observation curieuse que, suivant les conditions dans lesquelles on se place, le sulfate de cuivre réagit sur un hypophosphite en donnant soit du cuivre réduit avec dégagement d'hydrogène, soit un hydrure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{H}$ . Celui-ci jouit de la

propriété singulière d'être attaqué par l'acide chlorhydrique avec mise en liberté d'une quantité d'hydrogène double de celle qui est contenue dans l'hydrure.

Wurtz employa plus tard ce fait comme un argument en faveur de la vue d'Ampère, admise par Dumas, suivant laquelle la molécule libre d'hydrogène est formée de deux atomes.

Ce travail parut si extraordinaire à l'époque où il fut publié, qu'il fut mentionné dans le *Jahresbericht* de Liebig et Kopp, suivi d'un point de doute, alors pourtant que bien des travaux suspects y étaient admis sans critiques.

Depuis lors, d'autres hydrures métalliques ont été découverts. Celui de cuivre, quoiqu'il n'ait pas été possible de l'isoler dans un état complet de pureté, à cause de son peu de stabilité, est encore le mieux défini de tous. Il a, d'ailleurs, servi d'agent hydrogénéant à M. Chiozza, qui l'a employé pour transformer le chlorure d'acétyle en aldéhyde.

Continuant ses recherches sur les composés du phosphore, il découvrit deux importantes combinaisons : l'acide sulfophosphorique et l'oxychlorure de phosphore.

Le premier fut obtenu par l'action des alcalis sur le chlorosulfure de phosphore de Sérullas. C'est un acide tribasique qui peut être considéré comme de l'acide phosphorique dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre.

L'oxychlorure, qui est devenu depuis, entre les mains de Gerhardt, un réactif si précieux pour la transformation des acides organiques en chlorures et en anhydrides, a été découvert dans la réaction d'une petite quantité d'eau sur le perchlorure. Depuis, il a été produit dans bien d'autres circonstances diverses.

Parmi les réflexions que suggère à Wurtz l'étude de ce composé et sa comparaison avec le perchlorure, les suivantes méritent d'être relevées. Elles le montrent cherchant à appliquer à la chimie minérale les idées qui commençaient à se faire jour en chimie organique : « Faut-il conclure de ce qui précède que le perchlorure et l'oxychlorure sont des combinaisons de protochlorure avec du chlore et de l'oxygène dans le sens de la théorie dualistique? Une pareille supposition serait peu probable dans l'état actuel de la science. »



« Il me semble que l'on peut envisager la molécule de perchlore comme on envisage aujourd'hui les combinaisons organiques. Les molécules élémentaires... sont groupées de telle manière que, dans l'état d'équilibre, deux molécules de chlore sont retenues par une affinité moins prépondérante. Toutes les parties d'un seul et même édifice ne sont pas nécessairement homogènes... »

Nous arrivons maintenant à ses recherches sur les combinaisons du cyanogène, dont devait sortir la mémorable découverte des ammoniaques composées.

Après avoir fait connaître la transformation de l'urée fondue en acide cyanurique par l'action du chlore, décrit les éthers cyanuriques, montré, par la détermination de leur densité de vapeur, que l'acide cyanurique est bien, comme l'avait pensé Liebig, un acide tribasique et non un acide bibasique, suivant l'avis de Wöhler, et découvert le chlorure de cyanogène liquide, il obtient les éthers cyaniques par la distillation sèche d'un mélange de cyanate et de sulfovinat ou de sulfométhylate de potasse.

Ces éthers qui ont, depuis, reçu le nom d'éthers isocyaniques pour les distinguer des vrais éthers cyaniques, composés isomériques des précédents découverts par Cloëz, ont d'abord fourni à Wurtz, par l'action de l'ammoniaque ou de l'eau, toute une classe importante de dérivés, les urées substituées.

Mais leurs métamorphoses devaient fournir un résultat beaucoup plus important encore. En traitant ces éthers par la potasse, Wurtz a obtenu les ammoniaques composées. Ces combinaisons auraient pu échapper à un chimiste moins attentif à se rendre compte de tout l'ensemble d'une réaction. Il reconnut d'abord facilement que l'action de la potasse transformait ses éthers en carbonate de potasse, avec dégagement d'un gaz dont toutes les propriétés semblaient être celles de l'ammoniaque. Mais que devenait le reste du carbone et de l'hydrogène contenus dans l'éthyle ou dans le méthyle de l'éther? Après s'être posé cette question et avoir cherché la réponse en vain pendant quelque temps, il reconnut que les gaz alcalins qui se dégagnaient étaient combustibles : les ammoniaques composées étaient découvertes.

Dès sa première communication, Wurtz indiqua, pour la manière d'envisager leur constitution, les idées qui ont prévalu et se sont montrées si fécondes.

« Les combinaisons  $\text{CH}^5\text{Az}$  et  $\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$  peuvent être considérées comme de l'éther méthylique dans lequel l'équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent d'amidogène  $\text{AzH}^2$ , ou comme de l'ammoniaque dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par du méthylum  $\text{CH}^3$  ou de l'éthylum  $\text{C}^2\text{H}^5$ . »

En relisant le rapport fait par M. Dumas (*Comptes rendus*, t. XXIX, p. 203) sur le travail de son ancien élève, on peut se rendre compte de la profonde sensation que produisit cette découverte inattendue. Du coup la science était enrichie d'une foule de composés nouveaux, et ce qui importait davantage, le type ammoniacal était établi de la façon la plus évidente, donnant ainsi à la théorie des types et à celle des radicaux une base solide; un rayon de lumière était projeté sur la construction des alcaloïdes naturels et un espoir bien fondé pouvait naître au cœur des chimistes de découvrir un jour cette constitution malgré l'arrêt de Gerhardt; car celui-ci réagissant contre certaines formules dites rationnelles, qui ne représentaient autre chose que de vaines imaginations de leur auteur, avait déclaré que la constitution des corps resterait cachée et que les formules ne pouvaient être que des formules de réactions.

Gerhardt lui-même vint bientôt donner un démenti à son assertion trop prompte en créant sa théorie des types. Il ne regardait ceux-ci à la vérité que comme des types de réactions, mais sa théorie conduisit, par un progrès naturel, à l'étude de la constitution des corps telle qu'on la comprend aujourd'hui. Toutefois, pour en arriver là, il fallait encore bien des travaux et bien des découvertes.

M. A.-W. Hofmann confirma peu après l'interprétation que Wurtz avait donnée de la constitution des ammoniacs composés en montrant que ce n'est pas seulement un atome d'hydrogène qui peut être remplacé par une fois le radical méthyle, éthyle, propyle, etc., mais que les deux autres atomes d'hydrogène sont également susceptibles d'être substitués de même, toujours avec conservation du type et de la fonction.

Nous pouvons ajouter que Wurtz était occupé à des recherches dans cette direction et qu'il aurait donné lui-même à sa découverte ce magnifique complément, si les expériences de M. Hofmann n'avaient pas suivi les siennes d'aussi près.

Il avait obtenu, comme nous l'avons dit, les urées composées par l'action de l'ammoniaque sur les éthers cyaniques. Il en ajouta à celles-ci de plus complexes en remplaçant dans cette réaction l'ammoniaque par les ammoniacs composés. Tous ces corps ont une grande analogie de propriétés avec l'urée. Le type urée y est conservé, il y a simplement substitution de 1, 2, 3 atomes d'hydrogène par autant de radicaux alcooliques papiers ou différents.

Continuant l'étude si féconde des transformations que subissent les éthers cyaniques, il trouva qu'en présence des acides, ils se transforment en amides substituées. Gerhardt venait de faire connaître, dans un travail exécuté en commun avec Chiozza, les amides renfermant plusieurs radicaux acides. L'action des acides sur les éthers cyaniques fournit à Wurtz des amides renfermant, à côté du radical acide, un radical alcoolique.

Il appliqua à cette série de composés les vues qui avaient été émises par Gerhardt relativement à la constitution des acides qu'il regardait comme pouvant être rapportés au type eau, et envisagea les amides comme des acides dans lesquels une molécule d'oxygène est remplacée par le résidu de AzH de l'ammoniaque ayant perdu deux atomes d'hydrogène, ou par ce même résidu renfermant un radical substitué à l'hydrogène.

Gerhardt préférait rapporter les amides comme les amines au type ammoniaque, et, de fait, cette manière de les considérer est plus commode. Au fond les deux opinions se touchaient de bien près. Si nous rappelons la discussion qui eut lieu à cet égard entre les deux savants, c'est qu'il est intéressant de voir les incertitudes dans lesquelles tombait la théorie des types, aussi longtemps qu'elle ne fut pas éclairée et ramenée à ses causes premières par celle de l'atonicité.

Quittant ce champ qui lui avait fourni une si riche moisson, Wurtz s'occupa d'autres travaux qui l'acheminèrent peu à peu à une nouvelle découverte de premier ordre.

ipaux du nouvel alcool, et, chose plus intéressante, employa la première fois la méthode qui consiste à préparer les s par l'action de l'iodure alcoolique sur un sel d'argent, méthode des sels d'argent a été employée depuis lors bien ois avec succès, par Wurtz lui-même et par beaucoup d'au-avants. Elle lui a servi entre autres pour la préparation des ls, pour la synthèse de la glycérine, et c'est elle aussi qui fourni les pseudo-alcools.

e autre méthode féconde, qui a été employée depuis lors f. Fittig pour faire la synthèse des carbures aromatiques et yer ainsi sur des faits l'hypothèse si ingénieuse de M. Ke-relative à la constitution de cette série de corps, fut ima- par Wurtz pour obtenir des radicaux mixtes alcooliques. s radicaux des alcools, le méthyle, l'éthyle, etc., avaient olés par MM. Frankland et Kolbe. La question se présen-le savoir si ces groupes moléculaires restaient isolés à l'état et correspondaient à un volume de vapeur ou se doublaient anière à correspondre à deux volumes ( $H=1$  vol.). La ques-pouvait être résolue par la mesure de la densité à l'état de ur ou de gaz. Elle pouvait l'être aussi par la considération points d'ébullition que M. Hofmann avait fait valoir. Mais une question chimique les preuves chimiques ont une valeur décisive, et Wurtz en fournit une de cet ordre.

L'éthyle est une molécule double ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub> formée de deux

la sorte. Il importe de remarquer que leurs propriétés ne montrent une analogie réelle avec celles du méthyle, de l'éthyle, etc., qu'à la condition d'envisager ceux-ci comme des molécules doubles.

Un autre procédé a encore servi à Wurtz pour les préparer : l'électrolyse d'un mélange d'acides gras unis à la potasse. On se rappelle que Kolbe avait obtenu le méthyle en électrolysant l'acétate de potassium.

Dans tous ces carbures d'hydrogène, l'union des deux groupes alcooliques est tellement intime qu'on ne parvient plus à les séparer. Cela paraissait étonnant à l'époque de leur découverte ; on comprend maintenant qu'ils sont soudés entre eux exactement de la même manière que les divers atomes de carbone qui composent chacun des radicaux. Il y a donc là une synthèse véritable d'une molécule carbonée, une synthèse rationnelle et régulière, qui, comme nous l'avons dit, a été appliquée bien des fois et l'est encore journellement.

En terminant son mémoire sur les radicaux mixtes, Wurtz fait remarquer l'appui que donnent les faits découverts par lui à l'idée émise longtemps avant par Ampère et par Dumas, suivant laquelle l'hydrogène libre serait une molécule double comme l'éthyle libre, les radicaux alcooliques étant évidemment comparables à l'hydrogène. Il ajoute que certains éléments de la chimie minérale sont de leur côté comparables, en ce qui concerne leur pouvoir de substitution, aux radicaux polyatomiques de la chimie organique.

Il qualifie le phosphore et l'azote de radicaux tribasiques, et montre comment les types de Gerhardt naissent naturellement de la considération de la valeur différente de substitution des atomes d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Il prévoit déjà qu'il faudra sans doute ajouter d'autres types exprimant un état de condensation de la matière encore plus grand.

Il montre ensuite comment l'idée des molécules doubles, appliquée d'abord seulement à un petit nombre de composés, est en réalité l'un des points fondamentaux des nouvelles théories chimiques, qui font envisager la plupart des combinaisons comme formées par double échange ; de telle sorte que, dans le système dit unitaire, comme dans le système binaire, on retrouve une

constitution binaire des composés : la seule différence est que dans le premier la combinaison se fait par substitution et dans le deuxième par addition d'éléments antagonistes. Comme on le voit, malgré l'ardeur avec laquelle il saisissait les idées nouvelles, il savait ne pas être injuste envers les anciennes doctrines, et montrait volontiers les points dans lesquels deux théories contraires se touchent et se confondent quand on les considère d'un point de vue élevé.

Dans ce même mémoire, il fait remarquer que la théorie de radicaux dégagée de quelques idées accessoires et celle des substitutions, qui étaient alors considérées comme opposées, loin de se contredire, se complètent l'une l'autre.

Toutes deux, en effet, sont entrées l'une à côté de l'autre dans l'édifice de la chimie actuelle.

On le voit, ces derniers travaux ne manquaient certes ni d'intérêt ni de portée. Néanmoins Wurtz, après la découverte des ammoniacques composées, avait quelque droit à être difficile envers lui-même, et nous l'avons entendu se plaindre d'une période de stérilité relative qui d'après lui aurait duré près de quatre ans. Elle aboutit à la découverte des glycols, qui précisa les idées relatives aux radicaux polyatomiques, et prépara les esprits à la théorie de l'atonicité ou valence des atomes, comme celle des ammoniacques composées avait fondé sur un terrain solide la théorie des types.

On peut même s'étonner que la tétratomicité du carbone n'ait pas été formulée par Wurtz lui-même ; mais elle fut indiquée par Couper, qui était alors dans son laboratoire, presque en même temps que par M. Kekulé.

M. Berthelot venait de faire voir que la glycérine, dont M. Chevreul avait découvert l'analogie avec les alcools, puisqu'elle forme comme eux avec les acides des composés éthérés, se combine pour se saturer complètement avec trois équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de six équivalents d'eau. Les alcools ordinaires, d'autre part, se combinent, pour s'éthérifier, à un seul équivalent d'acide monoba-

sique, en donnant lieu à l'élimination des deux équivalents d'eau.

Wurtz, faisant le rapprochement de ces deux faits, en conclut qu'il devait exister, entre la glycérine et les alcools ordinaires, des alcools particuliers qui pour s'éthérifier complètement se combineraient à deux équivalents d'acide monobasique, en donnant lieu à l'élimination de quatre équivalents d'eau.

C'était là une idée bien simple, semble-t-il. Néanmoins sa réalisation exigeait toute l'habileté d'un chimiste consommé. Wurtz comprit que c'était dans les iodures, bromures ou chlorures des hydrocarbures analogues à l'éthylène qu'il fallait chercher son point de départ; il s'adressa d'abord à l'iodure d'éthylène, à cause de sa stabilité moindre, et, lui appliquant la méthode des sels d'argent, imaginée par lui, il le transforma en un éther acétique, qui était celui de l'alcool diatomique cherché. En saponifiant cet éther par l'hydrate de potasse sec, il obtint l'alcool lui-même, le premier terme d'une nombreuse série, celle des glycols, ainsi nommés par lui pour rappeler leur situation intermédiaire entre la glycérine et les alcools proprement dits.



Le problème était résolu, et une grande découverte se plaçait à côté de celle des ammoniaques composées.

Malgré son goût pour la théorie, c'est-à-dire pour les idées générales, Wurtz n'était pas homme à ne pas étudier avec le plus grand soin toutes les faces du sujet choisi par lui. D'abord il modifia son procédé, et le rendit beaucoup plus commode en remplaçant l'iodure d'éthylène par le bromure, si facile à préparer, et se servit de l'hydrate de baryte pour saponifier le glycol diacétique, au lieu d'hydrate de potasse.

L'étude des réactions du glycol lui fournit ensuite nombre de résultats intéressants. L'oxydation à l'aide du noir de platine donne l'acide glycolique, dont, par un hasard singulier, le nom semblerait avoir été choisi pour rappeler cette circonstance, s'il ne l'avait pas possédé bien avant que le glycol eut reçu le sien. Une oxydation plus énergique conduit à l'acide oxalique, et deux acides importants se trouvent ainsi rattachés à un alcool de même atomicité qu'eux. Le glycol, par l'action de l'acide chlorhydrique, fournit la monochlorhydrine, dont la décomposition par la potasse

produit l'oxyde d'éthylène, dérivé du glycol presque aussi important que ce corps lui-même, et sur lequel Wurtz s'est appuyé pour faire ressortir de nombreuses analogies entre la chimie minérale et la chimie organique.

Il a fait sur ce sujet une belle leçon devant la Société chimique de Londres, le 5 juin 1862, et y a montré dans l'oxyde d'éthylène le correspondant organique de la chaux, de la baryte, et en général des oxydes des métaux diatomiques.

M. Cannizzaro venait en effet d'appeler l'attention des chimistes sur la convenance qu'il y aurait à doubler les poids atomiques d'un certain nombre de métaux, en doublant en même temps leur valeur de combinaison. Le parallélisme des réactions de l'oxyde d'éthylène et de ces oxydes métalliques était un argument de plus à ajouter à ceux fournis par le savant chimiste italien.

Wurtz étendit aussi ses recherches aux homologues du glycol, et prépara les glycols propylénique, butylénique, amylénique et leurs dérivés.

L'oxydation ménagée du propylglycol lui fournit l'acide lactique, comme celle du glycol avait donné l'acide glycolique. C'est ainsi que la découverte de composés nouveaux, loin de compliquer la science, peut la simplifier, si ces corps sont des chefs de file auxquels viennent se rattacher régulièrement des composés déjà connus et restés jusque-là isolés.

La découverte des glycols vint jeter une vive lumière, non seulement sur ces relations de parenté immédiates, mais sur la question des radicaux, parmi lesquels il fallut bien distinguer les radicaux au sens de Gerhardt, radicaux jouant leur rôle dans les substitutions, et ne pouvant exister à l'état libre sans se doubler, et les radicaux susceptibles de se combiner directement et de subsister à l'état de liberté.

En même temps apparut plus claire la cause qui donne naissance à ce qu'on appelait les types condensés.

M. Williamson avait représenté le premier l'acide sulfurique par la formule  $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{SO}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}^2$  dans laquelle le radical indivisible  $\text{SO}^2$  tient la place de deux atomes d'hydrogène appartenant à deux mo-



lécules d'eau différentes et rive ainsi ces molécules l'une à l'autre.

L'éthylène, le propylène et les autres radicaux bivalents jouent le même rôle dans les glycols, et l'on saisit ainsi la raison d'être de certaines complications moléculaires.

A ces recherches sur les glycols se rattachent toute une série de travaux qui en sont comme les corollaires : celui sur les acétals, qui sont isomériques avec les dérivés méthylés, éthylés, etc. des glycols, et qui se rattachent aux aldéhydes, comme ces derniers à l'oxyde d'éthylène; celui qui, par l'emploi des procédés qui avaient fourni les glycols, a permis de remonter de l'iodure d'allyle à la glycérine en passant par le tribromure d'allyle; puis les importants travaux sur l'acide lactique, qui donnèrent lieu à une discussion mémorable et qui méritent d'être mentionnés à part.

L'acide lactique pouvant être dérivé régulièrement du propylglycol par oxydation, devait apparaître à Wurtz comme un acide diatomique.

En effet, en le traitant par le perchlorure de phosphore, il obtint un chlorure diatomique  $C^3H^4O.Cl^2$ , qui, réagissant sur l'alcool, se transforme en éther chlorolactique  $C^3H^4OCl.OC^2H^5$ .

Se fondant sur un travail de M. Ulrich, qui avait montré l'identité du chlorure de lactyle avec le chlorure de propionyle chloré et celle de l'éther chlorolactique avec l'éther chloropropionique, Kolbe contesta la nature bibasique de l'acide lactique et les relations théoriques que Wurtz avait signalées entre les glycols considérés comme alcools diatomiques et les acides de la série lactique.

Wurtz répond aux objections de son adversaire, comme il avait l'habitude de faire, non pas seulement par des argumentations, mais par des faits nouveaux. Il découvre d'abord le lactate diéthylique, montrant ainsi que l'acide lactique renferme deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par autant de groupes éthyliques. Il substitue aussi des radicaux acides à ce deuxième atome d'hydrogène, et obtient ainsi l'acide lactobutyrique.

Se fondant sur ces faits et comparant l'acide lactique à l'acide salicylique, à l'acide phosphoreux, qui est bibasique, quoique triatomique, à l'acide glycérique, qui est monobasique, ne pou-

vant échanger qu'un atome d'hydrogène contre un atome de métal, quoiqu'il soit triatomique, il ajoute : « C'est que la capacité de saturation d'un acide vis-à-vis des oxydes basiques dépend non seulement du nombre d'équivalents d'hydrogène typique qu'il renferme, mais aussi de la nature électro-négative du radical oxygéné. A mesure que l'oxygène augmente dans le radical l'hydrogène typique devient de plus en plus hydrogène basique. »

On retrouve là, plus nettes et plus développées, des idées qu'il avait émises déjà à propos des acides du phosphore.

Ainsi les notions de basicité et d'atomicité jusque-là confondues étaient nettement séparées ; il ne restait, en ce qui concerne l'acide lactique et ses analogues, qu'à donner à cette distinction une formule frappante, en disant avec M. Kekulé qu'ils sont à la fois acides et alcools.

Les recherches sur l'acide lactique, comme celles sur l'oxyde d'éthylène, conduisirent Wurtz à la découverte de composés polylactiques et polyéthyléniques (1), qu'il compara avec beaucoup de raison à certains hydrates ou sels de la chimie minérale, en particulier aux silicates dont la complication se rapproche à un haut degré de celle des combinaisons organiques.

Les alcools polyéthyléniques, par leur oxydation, fournissent des acides à composition complexe, l'acide diglycolique, l'acide diglycoléthylénique.

D'autre part, l'oxyde d'éthylène se fixe sur l'ammoniaque et sur ses homologues pour donner des bases oxygénées, importantes par leur complication et par leur analogie ou leur identité avec certains composés naturels. C'est ainsi qu'à côté de composés nouveaux, Wurtz fit la synthèse de la névrine ou choline.

M. Baeyer avait montré que ce corps intéressant est une base oxyéthylénique, un hydrate d'oxéthylènetriméthylammonium. Wurtz réussit à l'obtenir par l'action de la triméthylamine sur la monochlorhydrine du glycol, ou sur l'oxyde d'éthylène, et constata qu'elle était identique avec la névrine naturelle préparée par M. Liebreich.

(1) Le premier de ceux-ci, le glycoldiéthylénique, fut obtenu dans le laboratoire de Wurtz, par M. Lourenço.

Le même oxyde d'éthylène, si plastique et si apte à entrer en combinaison, se transforma entre ses mains en alcool par l'action de l'hydrogène naissant dégagé au contact de l'amalgame de sodium et de l'eau. C'est là un premier exemple, qui fut bientôt suivi de beaucoup d'autres, d'une synthèse d'alcools par ce procédé. On sait que bientôt il devait conduire à la découverte des alcools secondaires. Wurtz lui-même transforma peu après l'aldéhyde en alcool éthylique et le valéral, obtenu par distillation sèche du valérate et du formiate de baryte, en alcool amylique.

C'est vers cette époque aussi qu'il fit la découverte de l'hydrate d'amyène, isomère de l'alcool amylique, qui s'obtient par la combinaison de l'acide iodhydrique et de l'amyène et par la décomposition de l'iodure formé au moyen de l'oxyde d'argent et de l'eau. Une réaction analogue avait fourni à M. Berthelot, en partant de l'éthylène, l'alcool vinique. Dans les séries plus élevées, ce n'est pas l'alcool générateur du carbure qui est reproduit, mais un isomère de cet alcool. Wurtz donna à celui, découvert par lui, le nom d'hydrate d'amyène pour rappeler avec quelle facilité il se décompose par l'action de la chaleur en amyène et eau, réalisant ainsi plus exactement que l'alcool lui-même une théorie formulée jadis par Dumas pour celui-ci.

Des recherches faites beaucoup plus tard ont montré que l'hydrate d'amyène est un alcool tertiaire.

Suivant son habitude, Wurtz étudia d'une manière générale la réaction qui lui avait fourni l'hydrate d'amyène et l'étendit à d'autres hydrocarbures, tels que l'heptylène, l'octylène, le dialyle ; les dérivés de ce dernier lui offrirent aussi nombre de faits dignes d'attention.

Ce sont le chlorhydrate, le bromhydrate et l'iodhydrate d'amyène qui lui fournirent l'exemple intéressant de corps qui possèdent pour ainsi dire deux densités de vapeur, l'une pour les températures relativement basses, qui correspond à la condensation normale, et l'autre moitié moindre à une température très élevée. Wurtz interpréta ce fait remarquable par un dédoublement de la molécule en amyène et acide chlorhydrique, qui se combinent de nouveau en grande partie pendant le refroidissement, mais dont

recherche.

Il chercha également si l'isomérisie qu'il venait de découvrir des iodhydrates et les hydrates se poursuivait dans les urées sées et dans les ammoniacales composées, et découvrit en urée pseudo-amylrique et la pseudo-amylamine.

L'acide iodhydrique fournissait un moyen facile de passer carbures éthyléniques aux alcools, on ne savait pas encore de la benzine au phénol, dont les relations avec ce carbure étaient pourtant bien évidentes. En même temps que Wurtz, Kulé et M. Dusart résolurent le problème de la même manière en transformant la benzine ou ses homologues en un disulfure conjugué et en fondant ensuite celui-ci avec la potasse, le dédouble en acide sulfureux et phénol.

C'est là une réaction employée journellement dans les laboratoires et dans l'industrie.

Cela lui servit à préparer entre autres deux xylénols isomériques, l'un solide, l'autre liquide, et un crésol solide.

Dans un ancien travail, voulant rechercher si le chloral est vraiment un produit de substitution de l'aldéhyde, Wurtz avait étudié l'action du chlore sur l'aldéhyde, et avait obtenu du chloral, l'acétyle et des produits chlorés différents du chloral.

Cela avait été révoqué en doute par MM. Kröner et Pin-

le groupe CHO, donner une autre direction à la réaction et obtenir l'attaque du groupe méthyle. C'est ce qui a lieu, d'après les expériences faites par Wurtz, en commun avec son élève M. G. Vogt, lorsqu'on fait réagir le chlore sur le composé obtenu par Wurtz et Frapolli dans l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde et d'alcool. Ce composé n'est autre chose qu'un éther monochloré, et, lorsqu'on le soumet à l'action du chlore en présence de l'iode, on le convertit facilement en un éther tétrachloré, lequel fournit, par l'action de l'eau, du chloral, de l'acide chlorhydrique et de l'alcool.

Le même éther tétrachloré chauffé avec l'alcool fournit l'acétal trichloré.

Après avoir réussi à obtenir le chloral avec un mélange d'aldéhyde, d'alcool et d'acide chlorhydrique, Wurtz essaya aussi de réaliser la même transformation de l'aldéhyde en présence de l'acide chlorhydrique aqueux. Il y réussit et obtint par l'action du chlore le chloral et l'aldéhyde dichlorée, à condition de commencer par refroidir fortement le mélange. Si, au contraire, on laisse celui-ci s'échauffer et si l'on emploie un excès d'acide chlorhydrique, c'est le chloral crotonique de MM. Kræmer et Pinner que l'on obtient.

Même simplement mélangée avec l'eau, l'aldéhyde peut être transformée en chloral.

Nous avons cité avec quelques détails ces expériences portant sur une question très spéciale, non seulement parce qu'elles montrent le soin que Wurtz mettait à élucider même les points qui peuvent sembler de minime importance, mais parce qu'elles ont été l'occasion d'une belle découverte qui a donné lieu à des travaux poursuivis par Wurtz jusqu'à son dernier jour et qu'il ne lui a pas été donné d'achever complètement.

Il trouva qu'un mélange d'aldéhyde et d'acide chlorhydrique étendu, abandonné pendant quelque temps à lui-même, fournit un composé nouveau, qui est un polymère de l'aldéhyde, réunissant en lui les fonctions d'aldéhyde et d'alcool.

M. Kekulé avait fait voir que l'action de l'acide chlorhydrique à chaud sur l'aldéhyde donne de l'aldéhyde crotonique.

En ménageant la réaction, c'est l'aldéhyde-alcool, l'*aldol*

on 100 kilogrammes d'aldéhyde ; cela donne une idée du  
re et de la variété des expériences qu'il a dû instituer pour  
résoudre les problèmes difficiles qui se posaient à chaque pas  
de ce travail.

Il s'attacha d'abord à montrer la double nature aldéhydique et  
alcoolique de l'aldol par les réactions caractéristiques.

Le corps, en effet, donne des éthers comme les alcools ; il se  
transforme en acide  $\beta$ -oxybutyrique par oxydation avec simple  
perte d'un atome d'oxygène, comme les aldéhydes ; comme  
tel, il est transformé par hydrogénation en un butylglycol ;  
il combine avec l'ammoniaque, et chose intéressante, lorsqu'on  
distille le produit de cette dernière réaction dans un courant  
d'ammoniaque, il donne la collidine.

Autre part, dans la distillation de l'aldol, il se sépare des  
matières résineuses d'où l'on peut extraire le *dialdane*, formé par  
l'union de deux molécules d'aldol avec élimination d'une molécule  
d'eau.

Le dialdane est une aldéhyde et donne un acide oxyaldanique, un  
dialdanique, une base formée par l'union de deux molécules  
de dialdane et de deux molécules d'ammoniaque avec élimi-  
nation de trois molécules d'eau. Cette dernière se rapproche  
beaucoup par sa composition et ses propriétés des bases natu-  
relles. Elle a de plus la propriété singulière, étant en solution dans  
l'eau, de se coaguler par la chaleur comme l'albumine et de se

rait d'après son dédoublement être un éther oxybutyrique du butylglycol.

Nous n'avons pas mentionné encore le paralol, isomère solide de l'aldol, et qui est pour lui ce que la paraldéhyde est pour l'aldéhyde.

On voit combien de corps nouveaux a fourni ce travail ; mais son importance ne se mesure pas à leur nombre. Il est remarquable surtout par l'exemple qu'il a donné de complications moléculaires, de synthèses se produisant sous l'influence d'agents opérant à basse température et dans des conditions qui se trouvent réalisées dans la nature. Les principes aldéhydiques sont fréquents dans les végétaux : ils peuvent s'aldoliser suivant l'heureuse expression employée par Wurtz pour caractériser cette sorte de réaction dans lesquelles se soudent deux molécules, dont l'une au moins est une aldéhyde, cette soudure s'effectuant par suite de la formation d'un oxhydride, dont l'oxygène est fourni par le groupe aldéhydique de l'une des molécules et l'hydrogène par un groupe méthyle de l'autre molécule. Les acétones aussi peuvent se comporter d'une manière analogue. Nous entrevoyons dans ces faits l'explication d'un grand nombre de synthèses naturelles, avec la possibilité de les réaliser.

Nous avons signalé plus haut, à l'occasion de la découverte de l'hydrate d'amylène, les travaux de Wurtz sur les densités de vapeur anormales. Ils ont pris leur point de départ dans ce fait que les chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate d'amylène possèdent deux densités de vapeur, l'une à une température relativement basse, l'autre, deux fois plus faible que la première, à une température plus élevée. Wurtz interprète ce fait par une décomposition de ces éthers en acide chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique d'une part, amylène de l'autre, décomposition suivie d'une recombinaison, lorsque la température s'abaisse. On aurait donc d'abord la densité de vapeur normale de la molécule, puis la température s'élevant, celle d'un mélange de deux molécules.

Pareille interprétation avait été appliquée déjà aux densités de vapeur ne rentrant pas dans la règle d'Avogadro, par MM. Cannizzaro, Kopp, Wurtz lui-même, Kekulé, Hofmann.

présentent aucun changement de volume, malgré celles de M. Du  
nac et de M. Horstmann, d'après lesquelles la chaleur de  
saturation du sel ammoniac se rapproche beaucoup de la cha-  
leur combinatoire de l'acide chlorhydrique et de l'ammo-

raison de la grande importance théorique de l'hypothèse  
grado et d'Ampère, Wurtz s'est attaché à la vérifier par  
une série d'expériences.

Il a déterminé la densité de vapeur du perchlorure de phosphore,  
I. Cahours avait fait connaître la condensation anormale, à  
températures relativement basses et voisines du point d'ébul-  
lition du corps. Pour cela, dans une première série d'expériences,  
il a diffusé une petite quantité de perchlorure dans l'air. Il  
a obtenu ainsi des nombres plus forts que ceux obtenus par M. Ca-  
hours à des températures plus élevées et sous des pressions non  
réduites. Une deuxième série lui a donné comme moyenne le  
nombre correspondant à la condensation en deux volumes.  
Celle-là, il a réalisée une conséquence qu'il avait déduite de la  
théorie de la dissociation de H. Sainte-Claire Deville: Il a pensé  
qu'il parviendrait à retarder la décomposition de la vapeur de  
perchlorure en diffusant celle-ci dans une atmosphère, non plus  
de gaz inerte comme dans les expériences précédentes, mais formée de  
des vapeurs produites par la décomposition. Il a donc pris  
un mélange de protochlorure et de perchlorure de  
phosphore. Si la vapeur de perchlorure était décomposée avec  
ce mélange de chlorure, et non pas seulement volatilisé, la



Ils montrent que dans ces conditions la dissociation est supprimée et la densité normale.

L'occasion de revenir encore sur ce sujet important lui fut fournie par les expériences de M. Troost relatives à l'hydrate de chloral et par les observations qui y furent jointes par H. Sainte-Claire Deville. L'hydrate de chloral, comme on sait, depuis l'étude qu'en a fait Dumas, a une densité de vapeur qui correspond à quatre volumes. Cette anomalie a été expliquée par les partisans de l'hypothèse d'Avogadro comme les autres analogues en admettant que l'hydrate en se réduisant en vapeur est dissocié en chloral anhydre et eau.

M. Troost eut l'idée ingénieuse d'introduire dans cette vapeur un sel hydraté, l'oxalate de potassium dont la tension de dissociation est inférieure à la pression que devait posséder la vapeur d'eau dans le mélange en supposant la vapeur d'hydrate de chloral dissociée. Dans ces conditions, si la vapeur était sèche, il devait y avoir augmentation de tension, par la dissociation du sel hydraté ; si la vapeur au contraire était dissociée, l'introduction du sel hydraté ne devait pas en augmenter la tension. Les premières expériences de M. Troost faites sur un très petit volume de vapeur avaient semblé donner des résultats contraires à l'hypothèse de la dissociation.

M. Wurtz les répéta avec le plus grand soin et en variant les conditions, en opérant, entre autres, comparativement sur l'hydrate de chloral et sur un mélange d'air et de vapeur d'eau, dans lequel cette dernière avait une tension égale à celle de l'eau dans la vapeur d'hydrate de chloral supposé dissocié ; en variant la température, ce qui permet, lorsqu'on élève un peu celle-ci, d'opérer sur un poids plus grand de vapeur et de diminuer ainsi les erreurs provenant de l'introduction accidentelle d'une petite quantité d'eau ou d'air : le résultat fut toujours que l'introduction de l'oxalate de potassium n'exerçait aucune action sensible sur la tension de la vapeur et que, par conséquent, celle-ci se comportait comme un mélange et non comme une combinaison.

Il a montré aussi qu'inversement l'oxalate de potassium sec reprend lentement de l'eau soit à 100°, soit à 79° dans une atmosphère d'air ou de chloroforme humide dans laquelle la tension de

un dégagement de chaleur. Il a trouvé qu'en faisant rentrer les deux vapeurs dans un appareil formé de tubes larges ; plusieurs fois sur eux-mêmes et plongé dans un bain nu à une température un peu supérieure à celle de l'ébullition des deux corps, on n'observe aucun changement de température. Rien n'autorise donc à admettre qu'il y ait combinai-

expériences ont été variées de bien des façons ; faites sous pression ordinaire ou sous pression réduite, dans des appareils construits de manière à éviter tout refroidissement extérieur, pour aussi l'absorption trop rapide de la chaleur qui pouvait être produite intérieurement par la masse du bain-marie, la lecture du thermomètre fut insensible, et de l'ensemble de ce travail il résulte, ainsi que des analogies avec l'hydrate de chloral et des expériences de diffusion, que l'hydrate de chloral se dissocie lorsqu'il est réduit en vapeur.

Nous avons résumé en quelques lignes seulement les importantes expériences de Wurtz. La publication des premières a été l'occasion d'une longue polémique soutenue principalement contre deux confrères, H. Sainte-Claire Deville et M. Berthelot. La seule question de fait, relative à l'hydrate de chloral, s'éclaircit par une discussion où furent mis en cause les fondements de la chimie atomique. Ce n'est pas ici le lieu de la résumer ; aussi

L'un des derniers travaux qui aient occupé Wurtz, en même temps que la suite de ses recherches sur l'aldol, est celui qu'il a fait sur la papaine, ferment soluble découvert par lui et par M. Bouchut dans le suc du *Carica papaya*.

L'étude de ce ferment a fourni plusieurs résultats intéressants et d'une portée générale ; le ferment est soluble et précipitable de sa solution par l'alcool : il présente une composition voisine de celle des matières albuminoïdes ; il transforme la fibrine en peptone, et cela en se fixant sur la fibrine, de telle façon qu'on peut laver celle-ci après son contact avec la solution de papaine, et qu'elle continue néanmoins de se dissoudre lorsqu'elle est digérée avec de l'eau pure. Les parties solubles peuvent agir sur une nouvelle quantité de fibrine. La papaine elle-même, en contact à 50° ou 100° avec de l'eau, est susceptible de s'hydrater. Il semble donc qu'elle agit sur la fibrine comme le fait, dans certains cas pour d'autres corps, l'acide sulfurique, en l'hydratant par la formation de combinaisons éphémères qui se font et se défont sans cesse.

La pepsine se comporte, d'ailleurs, exactement de même, et la peptonisation paraît pouvoir être raménée à une hydratation.

### III

Ce n'est pas seulement par ses brillantes découvertes, par ses travaux de laboratoire persévérants et par son enseignement oral que Wurtz a pris une part considérable à l'essor de la chimie organique.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, il a contribué, plus que personne, à faire connaître en France les travaux des chimistes étrangers, par des extraits qu'il publiait mensuellement dans les *Annales de chimie et de physique*, depuis 1852 jusqu'en 1872. Ces extraits, faits avec la clarté qui se retrouve dans tous ses écrits, sont souvent accompagnés de notes critiques ou de discussions présentant un haut intérêt.

Ce travail, fait pour les *Annales* et qui ne pouvait porter que

sur un nombre restreint des mémoires les plus importants, n'a pas empêché Wurtz de créer, en 1858, ainsi que nous l'avons dit déjà, en même temps que le *Bulletin de la Société chimique*, le *Répertoire de chimie pure*, qui devait donner en livraisons mensuelles un résumé de toutes les publications chimiques de la France et de l'étranger. Ce *Répertoire* et celui de *chimie appliquée* furent, pour des raisons de librairie, fondus avec le *Bulletin*, mais Wurtz continua longtemps encore à s'occuper de la rédaction de celui-ci et à lui fournir des articles; son nom a figuré jusqu'au dernier jour parmi ceux des membres de la commission de rédaction.

Un service plus grand encore a été rendu par lui à la science française par la publication du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, qui, commencé en 1868, avec la collaboration d'un grand nombre de savants français, a été terminé en 1878. Un supplément dont la plus grande partie a paru était sur le point d'être terminé sous sa direction et le sera par ses collaborateurs. Outre la part active qu'il prenait à la direction et à la révision des épreuves, il a écrit lui-même nombre d'articles importants tels que : *Anhydrides*, *Atomicité*, *Théorie atomique*, etc.

On lui doit surtout l'introduction magistrale, dans laquelle il trace à grands traits, en un magnifique langage, l'histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier; montrant d'abord la science chimique constituée par ce puissant génie, qui lui donne à la fois sa vraie méthode et une théorie qui a suffi pendant longtemps à l'exposition des faits connus et qui trouve son expression dans la nomenclature due à la collaboration de Gayton de Morveau et de Lavoisier.

Les nouvelles découvertes qui viennent d'abord semble-t-il confirmer la théorie de Lavoisier, qui obligent à mesure qu'elles se multiplient à la modifier, puis à la remplacer par la théorie dite atomique, sont exposées ensuite dans des chapitres portant comme titres les noms des chimistes dont les travaux et les idées ont eu l'influence la plus marquée :

Dalton et Gay-Lussac, les proportions définies et multiples et l'hypothèse atomique d'une part; la loi des volumes gazeux de l'autre;

Berzélius et son hypothèse électrochimique avec la notation symbolique qui s'y rattache et dont il a été l'auteur, en même temps la théorie dualistique poussée à l'extrême au moment même où Dumas, par la découverte des substitutions venait en miner les fondements et préparer la voie aux deux savants qui ont le plus contribué à la transformer ;

Laurent et Gerhardt, unis dans leur œuvre comme dans leur vie ; le premier, développant et élargissant les idées de Dumas sur la substitution, et préparant la théorie des types par celle des noyaux ; le second se plaçant d'abord d'une manière quelque peu excessive à l'antipode de la théorie dualistique par son système unitaire, puis modifiant et corrigeant ses idées sous l'influence des découvertes nouvelles et pour les mettre d'accord avec celles-ci, surtout avec celles des ammoniacs composées de Wurtz et des éthers mixtes de M. Williamson, et aboutissant à la théorie des types, c'est-à-dire aux formules rationnelles les plus élégantes et les plus claires, après avoir commencé par battre en brèche toutes les formules rationnelles. Avec cela, l'idée de comparer tous les corps sous un même volume de vapeur, les nouveaux poids atomiques déduits de cette considération, la notion des séries homologues et des fonctions chimiques. C'est une belle et grande part dans la construction de l'édifice chimique moderne, pour un homme mort dans la force de l'âge, avant d'avoir pu tirer lui-même les conséquences de ces idées originales et fortement liées entre elles.

Vient ensuite le tableau des doctrines actuelles : l'étude des acides phosphoriques par Graham, de la glycérine et de ses composés par M. Berthelot, ramenèrent l'attention sur des composés dont la complexité dépassait évidemment celle du type simple eau.

Wurtz interpréta leur formation par l'existence de radicaux susceptibles de se substituer à plusieurs atomes d'hydrogène dans autant de molécules d'eau ; il montra même, ainsi que nous l'avons dit à propos de ses travaux, cette valeur de substitution croissant dans les radicaux organiques avec le nombre des atomes d'hydrogène, qui leur ont été enlevés, et comme conséquences il prit un carbure saturé diminué de deux atomes

d'hydrogène, et trouva ainsi le radical diatomique ou bivalent du glycol.

Cette notion d'atomicité ou de valeur des radicaux devait nécessairement être appliquée aux éléments dont les radicaux sont les représentants ; elle le fut par M. Cannizzaro pour les métaux, puis d'une manière plus fructueuse encore par M. Kekulé et par l'infortuné Couper, qui ayant reconnu que le carbone est tétraatomique, trouvèrent dans cette circonstance accompagnée de la propriété que possède à un haut degré cet élément, de se saturer lui-même partiellement ou en totalité, la raison de la complication infinie et de la variété des combinaisons organiques.

Il ne restait plus qu'à tirer les conséquences de ces idées fécondes et à reconnaître par l'expérience que les formules développées, construites avec ces données et en regardant les éléments qui sont, pour ainsi dire, les satellites de chaque atome de carbone comme lui appartenant en propre au lieu de faire partie d'une sorte de masse commune gravitant autour de l'ensemble des atomes de carbone — que ces formules représentent en nombre les divers isomères possibles des composés, pour établir sur une base solide une théorie, qui, satisfait à la fois à la représentation des faits chimiques connus, à la découverte d'innombrables composés nouveaux et de relations nouvelles entre des composés connus, à l'exposition claire et mnémonique de la science, et qui a encore le privilège de faire concorder les données physiques avec celles de la chimie.

Voilà le grand tableau placé par Wurtz à l'entrée de son dictionnaire, et nul, mieux que lui, ne pouvait en tracer les lignes et leur donner la vie. A une science profonde et exacte, il joignait la puissance de l'imagination, l'admiration pour tous ceux qui ont fait faire un progrès aux connaissances humaines, le besoin de leur rendre justice, et cette connaissance vivante des choses qu'ont ceux-là seulement qui ont vécu au milieu d'elles et qui peuvent en revendiquer leur part.

Nous retrouvons toutes ces qualités au plus haut degré dans le volume publié par Wurtz en 1879 et intitulé la *Théorie atomique*. C'était là, disait-il lui-même, l'ouvrage dont la rédac-

tion lui avait coûté le plus de peine et qui satisfaisait le mieux son esprit, toujours difficile envers lui-même et prêt à accueillir la critique.

C'est le monument le plus complet qui ait été élevé aux théories nouvelles. Aussi bien n'a-t-il pas été construit du premier coup. Wurtz s'y est préparé par plusieurs expositions moins complètes, moins achevées, les unes parce qu'elles étaient forcément resserrées dans un cadre étroit, les autres parce que certains points de la science n'avaient pas encore acquis le dernier degré de clarté.

La première en date est celle que nous trouvons parmi les leçons professées devant la Société chimique en 1863, et qui a paru également en un volume séparé sous le nom de *Philosophie chimique*.

Dans une première leçon, il y expose le développement historique des notions d'équivalent, d'atome, de molécule en insistant particulièrement sur les raisons qui ont porté Gerhardt et après lui MM. Cannizzaro, Kekulé et autres à adopter les nouveaux poids atomiques.

Dans la deuxième, il expose la théorie des types et montre comment elle s'explique par l'atomicité.

La troisième montre les applications que l'on peut faire à la chimie minérale de ces notions introduites par l'étude des composés organiques.

Ce dernier point de vue et particulièrement les analogies que l'on peut signaler entre l'oxyde d'éthylène et les oxydes des métaux diatomiques comme la chaux, entre le glycol et l'hydrate de calcium, entre les dérivés éthers du glycol et divers sels, avait déjà fait l'objet d'une leçon professée devant la Société chimique de Londres en 1862, pendant l'exposition universelle, et qui a paru dans le journal de cette Société, sous le titre : *Sur l'oxyde d'éthylène considéré comme un lien entre la chimie organique et la chimie minérale*.

En 1864, Wurtz fut chargé par Balard, dont l'esprit libéral et ouvert s'est fait voir en cette occasion comme en tant d'autres, de le suppléer pour quelques leçons au Collège de France et

d'exposer ainsi en public les nouvelles théories chimiques. Il fit sur ce sujet douze leçons qui furent recueillies par F. Papillon et publiées dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville. On y trouve avec plus de développement les points de vue exposés à la Société chimique et en outre quelques hypothèses sur la cause de l'atonicité, hypothèses que le savant professeur expose avec sa réserve habituelle et en en appelant toujours à l'expérience comme devant trancher en dernier ressort là où la théorie n'a pu que grouper les faits et souvent seulement poser le problème. Ce qu'il fait ressortir en commençant, c'est que la chimie est une, qu'il n'y a pas à parler rigoureusement de chimie nouvelle; qu'il ne s'est pas produit dans le développement des conceptions chimiques de mutations brusques, de bouleversements violents, de révolutions en un mot. La chimie est depuis Lavoisier en état d'évolution continue, de perfectionnement incessant, mais celle d'aujourd'hui n'est que la continuation de la chimie du commencement du siècle.

C'est vers la même époque (1864) qu'il publia les deux volumes de sa *Chimie médicale*; mais ici la théorie tient peu de place. Ils renferment surtout un exposé succinct des faits chimiques, au point de vue typique, mais dans lequel l'auteur, pour ménager les transitions, emploie encore la notation en équivalents.

Il n'en fut pas de même dans ses *Leçons élémentaires de chimie moderne*, destinées à introduire dans l'enseignement secondaire les idées et la notation nouvelles. L'exposition qui est faite de celles-ci est simple et claire, comme il le fallait pour un enseignement élémentaire, et si les théories sont réduites, ainsi qu'il était naturel, à leur expression la plus simple, elles pénètrent l'ouvrage tout entier. La lecture et l'étude de celui-ci montrent bien que, quoi qu'on en ait dit, les idées et la notation nouvelles, loin de compliquer l'exposition, même de la chimie minérale, s'y prêtent parfaitement par la logique qu'elles y introduisent, en reliant entre eux le plus grand nombre possible de faits qui se correspondent.

La première édition de ce petit livre est de 1867-1868. Il ter-



minait la cinquième au commencement de 1884, l'ayant notablement accrue, surtout pour la chimie organique, tout en lui conservant son caractère élémentaire.

En 1874, Wurtz ouvrit, comme président, le Congrès de Lille de l'Association française pour l'avancement des sciences, par un discours sur la théorie des atomes dans la conception générale du monde. Après avoir rappelé la Société idéale que Bacon plaçait dans sa nouvelle Atlantide et à laquelle il donnait pour but le progrès de la civilisation par la recherche de la vérité, et pour moyen de reconnaître la vérité, dans l'ordre de la nature, l'expérience et l'observation, il fait voir dans la société moderne la réalisation de l'utopie du chancelier d'Angleterre : les efforts des savants du monde entier convergeant vers le même but, en se servant des mêmes moyens et produisant cette merveilleuse floraison de la science dont nous sommes les témoins. Puis il esquisse à grands traits l'histoire de la chimie et de ses transformations depuis Lavoisier, pour aboutir aux derniers progrès de la théorie atomique, dont il montre à la fois le côté satisfaisant pour l'esprit, et la sanction pour ainsi dire dans les magnifiques découvertes auxquelles elle a conduit : celle des couleurs dérivées du goudron de houille, celle de l'alizarine artificielle.

Ayant fait voir la fécondité de la théorie atomique en chimie, il peint, dans un langage d'une poésie incomparable, comment la physique, elle aussi, y a trouvé un élément de progrès, comment les vibrations atomiques qui sont l'explication la plus probable des propriétés chimiques, peuvent servir en même temps pour celle des phénomènes physiques, chaleur, lumière, électricité, comment l'analyse spectrale qui nous permet de sonder au point de vue chimique les profondeurs du ciel, suppose elle aussi des particules en mouvement vibratoire, et comment ainsi tout se lie dans la science.

En 1878, Wurtz fut appelé par la Société chimique de Londres à faire devant elle, dans l'amphithéâtre de la Royal Institution, la

leçon dédiée à la mémoire de Faraday. Guidé à la fois par ses préoccupations du moment et par le désir de rattacher sa leçon à l'une des belles découvertes de Faraday, il choisit pour sujet : *La constitution de la matière à l'état de gazeux*. Faisant rapidement l'histoire des gaz, il rappelle comment peu à peu la distinction entre ces corps et les vapeurs a disparu sous les efforts de Faraday, qui a réussi à liquéfier le chlore, l'acide sulfureux, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, etc., puis en dernier lieu de MM. Cailletet et Pictet, qui guidés par une connaissance plus complète des propriétés des vapeurs et des gaz, fondée sur la théorie cinétique, ont réussi en employant à la fois une forte pression et un froid intense, non par une réfrigération extérieure et en même temps par la compression partielle du gaz comprimé, à liquéfier les gaz les plus réfractaires, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone et peut-être même l'hydrogène.

Abandonnant le côté physique de la question, il se tourne vers le côté chimique et expose brièvement l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère sur la relation entre les poids moléculaires des corps simples et des corps composés avec les densités des vapeurs. Ne pouvant aborder la discussion de toutes les objections qui ont été faites à cette hypothèse, il rappelle la longue discussion sur la vapeur d'hydrate de chloral, et montre à la Société, en introduisant de l'oxalate de potassium cristallisé dans deux tubes barométriques, renfermant l'un un certain volume de vapeur d'hydrate de chloral, l'autre un même volume de vapeur de chloroforme, que dans le premier des tubes l'introduction de l'oxalate ne fait pas varier le niveau du mercure, et que dans l'autre au contraire, le mercure s'abaisse en raison de la tension de dissociation de l'eau de cristallisation de l'oxalate. Cette tension est contrebalancée dans le premier tube par la tension de la vapeur d'eau dans la vapeur d'hydrate de chloral.

C'est là une preuve frappante de la dissociation de cette vapeur.

Est-ce une démonstration irréfragable des considérations théoriques qui servent de fondement à la chimie atomique ? En aucune façon. Dans les sciences physiques rien n'est certain que les faits bien observés et leurs conséquences immédiates ; si

nous cherchons à prendre ces faits pour base d'une théorie générale quelconque, il arrive que des données hypothétiques viennent se mêler à nos déductions. Dans le cas actuel cette hypothèse consiste en ce qu'on regarde les gaz comme formés de molécules et celles-ci à leur tour d'atomes. Faut-il rejeter ou dédaigner cette hypothèse parce qu'elle n'est pas susceptible de vérification directe ? Les théories peuvent être contrôlées aussi par leurs conséquences et acquérir ainsi un degré plus ou moins grand de probabilité. C'est à de pareilles vérifications qu'a été soumise la théorie d'Avogadro et jusqu'ici rien n'est venu la contredire.

Elle marque un grand progrès vers la solution du problème éternel de la constitution de la matière.

C'est à la suite de tous ces travaux préparatoires que Wurtz a écrit son livre sur la Théorie atomique (1879).

Une large introduction historique rappelle l'origine de la notion moderne des atomes, due à Dalton et dont il faut faire remonter l'origine à la loi de la fixité des combinaisons établie par Prout, et à la loi de proportionnalité due à Richter.

Les poids atomiques de Dalton, qui ne sont que des nombres proportionnels, sont transformés par la découverte de la loi des volumes de Gay-Lussac, et par les conséquences qu'en ont tirées Avogadro et Ampère, puis Berzélius, en poids atomiques.

Néanmoins, quoique le fondement soit posé, il faut encore bien des découvertes et des progrès pour compléter la théorie telle qu'elle est établie aujourd'hui.

La loi de Dulong et Petit, puis la découverte de l'isomorphisme par Mitscherlich viennent fortifier les idées atomiques et donner un contrôle à la détermination des poids relatifs des atomes qui jusqu'alors avaient été fondés sur des considérations souvent très hypothétiques.

Berzélius lui-même tira parti de ces ressources nouvelles, modifia ses poids atomiques, et publia en 1826 un tableau qui est d'accord pour presque tous les corps avec les nombres admis aujourd'hui.

Il restait pourtant des difficultés considérables provenant de

ce que Berzélius avait confondu les notions d'atome et de volume, et n'avait pas fait de distinction entre les molécules et les atomes des corps simples. Ces difficultés empêchèrent beaucoup de chimistes d'adopter les poids atomiques de Berzélius, et à la suite de Gay-Lussac, quoique d'une manière moins logique que lui, ils se servirent des équivalents ou nombres proportionnels, qui ne suffisent pas pour exprimer d'une manière simple et complète les points de vue nouveaux qui vont être introduits dans la science.

Laurent et Gerhardt remettent en honneur l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, distinguent les atomes des molécules, et cette distinction fait disparaître la plupart des difficultés opposées à la notation de Berzélius. Les molécules des divers corps pour être comparables doivent être prises sous volumes égaux de vapeur; de là résultent les types chimiques, qui entre les mains de Gerhardt, de M. Williamson, de Wurtz lui-même et de tant d'autres, ont renouvelé la chimie organique.

Une dernière modification importante, due à M. Cannizzaro, devait être apportée aux poids atomiques de Gerhardt. Celui-ci comparant les protoxydes métalliques à l'eau, admettait qu'ils renfermaient tous deux atomes de métal pour un atome d'oxygène. C'est vrai pour ceux de potassium, de sodium, etc.; mais Gerhardt avait appliqué la même règle à la baryte, à la chaux, etc. Le savant chimiste italien fit voir que ces derniers oxydes, bien différents des premiers, sont diatomiques et qu'ils ne renferment qu'un atome de métal, ce qui s'accorde à la fois avec les analogies et avec la loi de Dulong et Petit.

Wurtz discute ensuite soigneusement les objections faites à l'hypothèse d'Avogadro, celles fondées sur l'existence de corps dont la molécule répond à un volume de vapeur plus grand que 2, celles aussi qui ont été tirées de la densité de vapeur des corps simples, pour lesquels on est contraint d'admettre que leur vapeur renferme tantôt 1, le plus souvent 2, quelquefois 3, 4 et 6 atomes.

Il montre comment ces objections sont levées par les faits observés plus complètement ou par des considérations très simples, puis il insiste sur l'accord remarquable des nouveaux poids atomiques, non pas seulement avec une propriété qui aurait servi à

les déterminer, mais avec toute une série de propriétés diverses, chaleur spécifique, isomorphisme, analogies chimiques, etc.

C'est une occasion pour l'auteur d'exposer les classifications des corps simples : la plus ancienne, toujours bonne, de M. Dumas, pour les métalloïdes, puis celle de M. Mendéléeff, qui met en évidence des relations numériques remarquables entre les poids atomiques des éléments, en même temps que des analogies de propriétés variant périodiquement avec ces poids atomiques.

Le premier livre contient, ainsi qu'on vient de le voir, la partie physique de la question. Dans un deuxième livre, plus spécialement chimique, Wurtz expose ce qui concerne l'atonicité ou valence des atomes. Il montre comment cette notion, d'une valeur différente de combinaison des éléments, d'abord méconnue, est entrée dans la science par l'étude des radicaux auxquels il aurait été difficile de refuser cette propriété, ainsi qu'il l'a montré lui-même le premier, d'abord pour l'acide phosphoreux, puis pour la glycérine ; comment, entre les mains de M. Kekulé, la considération de la tetratomicité du carbone et de la saturation partielle de cet élément par lui-même est devenue le pivot de la chimie organique.

Il insiste sur la distinction capitale qui existe entre l'affinité ou énergie chimique et l'atonicité ou valeur de combinaison, et montre que celle-ci est relative et peut varier à la fois avec la nature des atomes mis en présence et avec la température.

Il fait voir comment la notion d'atonicité explique toutes les théories partielles qui ont surgi depuis cinquante ans, comment elle rend compte des propriétés des radicaux, de la théorie des types et comment, allant plus loin, elle fait comprendre la structure des corps et les isoméries qui sont sa véritable pierre de touche. Après tous ces chapitres dans lesquels, malgré le point de départ hypothétique, le dernier mot reste aux faits qui ont été reliés par la théorie et qui subsisteraient quand bien même la base devrait être changée, vient un dernier chapitre consacré à l'examen des hypothèses sur la constitution de la matière. Nous sortons ici de la chimie pour entrer soit dans les conceptions philosophiques, soit dans la physique moléculaire. Continuité ou discontinuité de la matière, tentatives faites en se fondant sur la

théorie des gaz pour apprécier la vitesse moyenne des molécules gazeuses et jusqu'aux dimensions des molécules, explication de l'existence des atomes par la théorie des tourbillons de Sir W. Thomson ; ces hypothèses sont exposées ou discutées avec une clarté, une élévation de langage, une poésie et en même temps une réserve scientifique qui sont bien faites pour mettre le lecteur à même de faire le départ entre ce qui est acquis définitivement à la science et ce qui est seulement un essai plus ou moins aventureux d'approcher un peu plus de la solution du problème, probablement insoluble pour nos esprits bornés, de la constitution de la matière.

Tel est, dans une rapide et sèche analyse, ce livre qui est comme le produit le plus complet, le plus parfait de la vie scientifique entière de Wurtz. Il restera, dans sa lumineuse concision comme un monument marquant, lorsque les progrès de la science auront produit dans les idées des modifications nouvelles, de la manière la plus fidèle et dans la forme la plus élevée, le point où en était arrivée la théorie atomique vers la fin du xix<sup>e</sup> siècle.

Deux missions données à Wurtz par l'administration de l'instruction publique l'ont conduit en Allemagne et en Autriche pour y étudier les laboratoires d'enseignement et de recherches pour la chimie, la physiologie et l'anatomie. Les rapports adressés aux ministres forment deux beaux volumes dans lesquels sont réunis les documents les plus précis, appréciés avec la haute compétence d'un homme qui a passé sa vie dans le laboratoire, sur tout ce qui concerne la construction et l'installation des grands laboratoires visités par lui.

Ces travaux seront certainement mis à profit dans les constructions nouvelles de l'École de médecine et de la Sorbonne. Malheureusement si, pour l'une comme pour l'autre, Wurtz a pu fournir des indications générales qui auront été mises à profit, nous l'espérons, il ne lui a pas été donné de présider aux détails d'installation des laboratoires et de mettre au service de nos établissements d'instruction chimique sa longue expérience et ses études spéciales.

Depuis un assez grand nombre d'années, Wurtz avait divisé son enseignement de l'École de médecine en deux parties distinctes, consacrant deux leçons par semaine à la chimie générale et réservant la troisième pour la chimie biologique.

Lorsqu'il avait publié sa *Chimie médicale*, il avait hésité à la compléter par la chimie biologique, trouvant, lui qui était épris de clarté et d'exactitude, dans cette partie de la science, beaucoup d'obscurités et d'incertitudes. Après quelques années d'enseignement, bien des questions ayant été élucidées, il se décida à publier un traité de chimie biologique, qui l'occupa jusqu'à ses derniers moments. Les épreuves des dernières feuilles avaient été corrigées par lui-même et la deuxième partie de l'ouvrage parut quelques semaines après sa mort. C'est comme un dernier acte de son activité professorale continuée à l'École de médecine pendant tant d'années et un legs précieux fait aux générations d'étudiants qui ne pourront plus profiter de son enseignement oral.

Membre du jury de l'exposition universelle de Vienne de 1873, comme il le fut de celles qui eurent lieu à Paris, Wurtz se chargea de rédiger un rapport sur les matières colorantes, et nous devons à cette circonstance un de ces lumineux résumés, comme il savait les faire, de l'état de l'industrie et de la science à cet égard. Son rapport a paru en un volume chez Masson, en 1876. Il est particulièrement intéressant en ce qu'il fournit l'historique de la découverte et des perfectionnements des matières colorantes artificielles, devenues si importantes, en allant jusqu'à celle de l'alizarine, alors toute nouvelle.

---

On voit combien prodigieuse et féconde a été l'activité de Wurtz : travaux de recherches et découvertes incessantes, enseignement oral et enseignement écrit, il a su tout mener de front avec la même verve et le même succès. Esprit vif et prime-sautier, apte aux besognes les plus diverses, il a partout, où il a passé, laissé des germes de vie et de progrès ; mais sa vivacité

d'allures n'empêchait pas la suite dans les idées, la persévérance dans un même travail, aussi longtemps que celle-ci pouvait avoir pour résultat de dissiper les dernières ombres d'une question.

Il était fidèle dans ses amitiés, d'une franchise extrême, si bien qu'on eût pu dire souvent qu'il pensait tout haut, et ce qu'il ne disait pas se lisait facilement sur sa physionomie expressive et mobile. Parfois ses imprudences de langage lui ont valu des inimitiés bien peu méritées, car il eût été le premier à rendre service à ceux qu'il avait blessés sans s'en douter. Il était heureux des succès des autres, particulièrement de ceux de ses élèves, et plus fier de leurs découvertes que des siennes propres, prêt d'ailleurs, il l'a montré souvent, à rendre justice à tous, même à ses adversaires.

Patriote ardent, il a toujours travaillé à la grandeur de son pays, mais, comme bien d'autres, il a mieux compris, après nos malheurs, qu'elle n'était possible que par la liberté et par le travail, par l'instruction à tous les degrés, par l'esprit scientifique répandu, jusque dans les milieux que leur avaient fermés trop longtemps l'ignorance ou une culture littéraire exclusive, enfin par le développement moral qu'à ses yeux, le spiritualisme chrétien était seul capable d'assurer.

Nous trouvons ce souffle spiritualiste, animant entre autres la péroraison du magnifique discours prononcé par lui à Lille, au congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, et dont nous avons parlé plus haut.

Cette notice ne peut être mieux terminée que par les paroles mêmes de l'homme éminent et bon que nous avons cherché à y faire revivre, et qui a jeté un si vif éclat sur la science française. Il s'y montre avec sa haute éloquence, avec ses qualités de savant et de penseur que le détail des expériences minutieuses n'a pas détourné de la vue d'ensemble des choses; qui ne croit pas, pour avoir vu de grandes découvertes sortir de sa cornue, que tout puisse être ramené à des opérations chimiques ou physiques, et qu'il n'y ait rien au delà de ce qui impressionne nos sens.

« J'ai essayé, Messieurs, dit-il, de vous retracer la marche des



derniers progrès accomplis en chimie, en physique, en astronomie physique, sciences si diverses dans leur objet mais qui ont un fonds commun, la matière : un but suprême, la connaissance de sa constitution, de ses propriétés, de sa distribution dans l'univers. Elles nous apprennent que les mondes qui peuplent les espaces infinis sont faits comme notre propre système et entraînés comme lui, et que, dans ce grand monde, tout est mouvement, mouvement coordonné. Mais, chose nouvelle et merveilleuse, cette harmonie des sphères célestes, dont parlait Pythagore et qu'un poète moderne a célébrée en vers immortels, se retrouve aussi dans le monde des infiniment petits. Là aussi tout est mouvement, mouvement coordonné, et ces atomes, dont l'accumulation constitue la matière, ne sont jamais en repos. Un grain de poussière est rempli d'une multitude innombrable d'unités matérielles dont chacune est agitée par des mouvements ! Tout vibre dans ce petit monde, et ce fréuissement universel de la matière, cette musique atomique, pour continuer la métaphore du philosophe ancien, est quelque chose de semblable à l'harmonie des mondes. Et n'est-il pas vrai que l'imagination demeure également subjuguée et l'esprit également troublé devant le spectacle de l'immensité sans bornes de l'univers et devant la considération des millions d'atomes qui peuplent une goutte d'eau ? Écoutez les paroles de Pascal : « Je veux, dit-il, lui peindre non seulement l'univers visible, mais l'immensité qu'on peut concevoir de la nature dans l'enceinte de ce raccourci d'atome. Qu'il y voie une infinité d'univers dont chacun a son firmament, sa terre, en la même proportion que le monde visible. »

« Quant à la matière, elle est partout la même, et l'hydrogène de l'eau, nous le retrouvons dans notre soleil, dans Sirius et dans les nébuleuses. Partout elle se meut, partout elle vibre, et ces mouvements qui nous apparaissent comme inséparables des atomes, sont aussi l'origine de toute force physique et chimique.

« Tel est l'ordre de la nature, et, à mesure que la science y pénètre davantage, elle met à jour, en même temps que la simplicité des moyens mis en œuvre, la diversité infinie des résul-

tats. Ainsi, à travers le coin du voile qu'elle nous permet de soulever, elle nous laisse entrevoir tout ensemble l'harmonie et la profondeur du plan de l'univers. Quant aux causes premières, elles demeurent inaccessibles. Là commence un autre domaine que l'esprit humain sera toujours empressé d'aborder et de parcourir. Il est ainsi fait et vous ne le changerez pas. C'est en vain que la science lui aura révélé la structure du monde et l'ordre de tous les phénomènes : il veut remonter plus haut, et, dans la conviction instinctive que les choses n'ont pas en elles-mêmes leur raison d'être, leur support, leur origine, il est conduit à les subordonner à une cause première, unique, universelle, Dieu. »

---



LISTE  
DES NOTES ET MÉMOIRES

PUBLIÉS

PAR AD. WURTZ

ABBREVIATIONS : Annales de Chimie et de Physique — *A. de Ch. et de Phys.*  
Bulletin de la Société chimique — *Bul. Soc. Chim.*  
Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences — *C. R.*

1. Analyse du gaz de l'éclairage (TOURDES, *Relation médico-légale des asphyxies par le gaz de l'éclairage*. Strasbourg, 1841 — ORFILA, *Traité de médecine légale*, t. III, p. 841 et 842).
2. Recherches sur la constitution de l'acide hypophosphoreux (*Annalen der Chem. und. Pharm.*, t. XLIII, p. 318 — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. VII, p. 35).
3. Sur l'hydruure de cuivre (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XI, p. 250).
4. Sur la putréfaction de la fibrine (Thèse inaugurale. Strasbourg, 1843. — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XI, p. 253).
5. Sur l'albumine soluble (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XII, p. 217).
6. Recherches sur la constitution des acides du phosphore (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XVI, p. 190).
7. Recherches sur l'acide sulfophosphorique et sur le chloroxyde de phosphore (*C. R.*, t. XXIV, p. 288 — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XX, p. 472).
8. Note sur la formation de l'uréthane par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool (*C. R.*, t. XXII, p. 503).
9. Mémoire sur les combinaisons du cyanogène (*C. R.*, t. XXIV, p. 436, et *Journal de Pharmacie*, t. XX, p. 14).
10. Note sur l'éther cyanurique et sur le cyanurate de méthylène (*C. R.*, t. XXVI, p. 368).
11. Recherches sur les éthers cyaniques et leurs dérivés (*C. R.*, t. XXVII, p. 241).

12. Sur l'amyuréthane (*Journ. de Pharm.*, 2<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 79).
13. Mémoire sur les ammoniaques composées, 1849 (*C. R.*, t. XXVIII, p. 223 et 323; t. XXIX, p. 169 et 186 (p. 203; rapport de M. Dumas — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXX, p. 443).
14. Note concernant l'action de la potasse sur la caféine (*C. R.*, t. XXXI, p. 9).
15. Sur la matière gélatineuse du cancer colloïde (*Journal de Virchow*, t. III. 1851).
16. Recherches sur les urées composées (*C. R.*, t. XXXII, p. 414).
17. Sur un nouveau mode de formation de l'éther carbonique (*C. R.*, t. XXXII, p. 595).
18. Sur les dédoublements des éthers cyaniques (*C. R.*, t. XXXVII, p. 180 — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLII, p. 43).
19. Sur la théorie des amides (*C. R.*, t. XXXVII, p. 246 et 357).
20. Sur l'alcool butylique (*C. R.*, t. XXXV, p. 310 et t. XXXIX, p. 335 — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLII, p. 129).
21. Théorie des combinaisons glycériques (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLIII, p. 492).
22. Sur une nouvelle classe de radicaux organiques (*C. R.*, t. XL, p. 1285 — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLIV, p. 275).
23. Sur un nouveau mode de formation de l'éther et de ses homologues (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVI, p. 282).
24. Recherches sur l'aldéhyde et sur le chlorure d'acétyle (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLIX, p. 58).
25. Sur le glycol ou alcool diatomique 1856 (*C. R.*, t. XLIII, p. 199).
26. Sur l'acétal et sur les glycols (*C. R.*, t. XLIII, p. 478 — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVIII, p. 370).
27. Sur la formation artificielle de la glycérine (*C. R.*, t. XLIV, p. 780 et t. XLV, p. 248 — *A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LI, p. 94).
28. Sur quelques bromures d'hydrogènes carbonés (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LI, p. 94).
29. Mémoire sur la constitution et sur la vraie formule de l'acide oxalique (*C. R.*, t. XLIV, p. 1306).
30. Note sur la liqueur des Hollandais (*C. R.*, t. XLV, p. 228).
31. Sur le propylglycol (*C. R.*, t. XLV, p. 306).
32. Note sur l'acide caproïque (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LI, p. 358).
33. Sur l'amyglycol (*C. R.*, t. XLVI, p. 244).
34. Recherches sur l'acide lactique 1858 (*C. R.*, t. XLVI, p. 1223).
35. Sur un nouvel acide lactique (*C. R.*, t. XLVI, p. 1232).
36. Sur les éthers du glycol (*C. R.*, t. XLVII, p. 346).
37. Transformation de l'aldéhyde en acétal (*C. R.*, t. XLVII, p. 418).
38. Recherches sur la constitution de l'acide lactique (*Bul. Soc. chim.*, 13 mai 1859).
39. Recherches sur l'acide lactique (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LIX p. 161).

40. Mémoire sur l'acide lactique (en commun avec M. FRIEDEL) (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LXIII, p. 101).
41. Sur l'oxyde d'éthylène (*C. R.*, t. XLVIII, p. 101).
42. Synthèse du glycol par l'oxyde d'éthylène et l'eau (*C. R.*, t. XLIX, p. 813).
43. Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène (*C. R.*, t. L, p. 1195).
44. Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène (*C. R.*, t. LIV, p. 277).
45. Mémoires sur les glycols (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LV, p. 400).
46. Sur l'oxyde d'éthylène et les alcools polyéthyléniques (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LXIX, p. 317).
47. Note sur la réduction du propylglycol et du butylglycol en alcools propylique et butylique (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LIII, p. 124).
48. Transformation du gaz oléfant en acides organiques complexes (*C. R.*, t. LI, p. 162).
49. Synthèse de bases oxygénées (*C. R.*, t. XLIX, p. 898).
50. Recherches sur les bases oxyéthyléniques (*C. R.*, t. LIII, p. 338).
51. Sur une combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène (*C. R.*, t. LIII, p. 378).
52. Transformation de l'aldéhyde en alcool (*C. R.*, t. LIV, p. 91).
53. Transformation du valéral en alcool amylique (*A. de Ch. et de Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. II, p. 441).
54. Synthèse de quelques carbures d'hydrogène (*Bul. Soc. chim.*, t. I, p. 11 et *C. R.*, t. LIV, p. 387).
55. Action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique (*Bul. Soc. chim.*, t. I, p. 300 et 463).
56. Sur un isomère de l'alcool amylique (*C. R.*, t. LV, p. 370).
57. Sur les hydrates des hydrogènes carbonés (*C. R.*, t. LVI, p. 715 et 793).
58. Sur quelques dérivés de l'hydrate d'amylène (*C. R.*, t. LVII, p. 479).
59. Sur les produits d'oxydation de l'hydrate d'amylène (*C. R.*, t. LVIII, p. 971).
60. Recherches sur les combinaisons diallyliques (*C. R.*, t. LVIII, p. 460. — *Bul. Soc. chim.*, t. II, p. 162).
61. Synthèse du chlorure de thionyle (*C. R.*, t. LXII, p. 460).
62. Sur une nouvelle classe d'urées composées (*C. R.*, t. LXII, p. 944).
63. Sur l'isomérisie dans les alcools et les glycols (*A. de Ch. et de Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. III, p. 129).
64. Sur une nouvelle classe d'ammoniaques composées (*C. R.*, t. LXIII, p. 1123).
65. Transformation des carbures aromatiques en phénols (*C. R.*, t. LXIV, p. 794).
66. Synthèse du méthyllalyle (*C. R.*, t. LXIV, p. 1088).
67. Observations sur la théorie des types (*Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 1088.)
68. Sur les combinaisons polysiliciques (*Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 449).

69. Sur la basicité des acides (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LVI, p. 342).
70. Sur l'isomérisie dans les séries glycolique et lactique (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LVII, p. 105).
71. Sur l'oxyde d'éthylène considéré comme un lien entre la chimie minérale et la chimie organique (*A. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LXIX, p. 385).
72. Sur l'atomicité des éléments (*Bul. Soc. chim.*, t. II, p. 247).
73. Sur les densités de vapeur anormales (*C. R.*, t. LX, p. 728).
74. Sur les densités de vapeur anormales (*C. R.*, t. LXII, p. 1182).
75. Formation des acides azobenzoïques et hydrazobenzoïque au point de vue de la saturation des éléments (*Bul. Soc. chim.*, 2<sup>e</sup> série, t. V, p. 280).
76. Sur la présence de l'eau dans le chyle et dans la lymphe (*Bul. de l'Acad. de médecine*, t. XXII, p. 784).
77. Synthèse de la névrine (*C. R.*, t. LXV, p. 1015; 1867).
78. Identité de la névrine artificielle avec la névrine naturelle (*C. R.*, t. LXVI, p. 772; 1868).
79. Note sur deux phénols isomériques, les xylénols (*C. R.*, t. LXVI, p. 1086).
80. Sur un nouvel isomère de l'alcool amylique (*C. R.*, t. LXVI, p. 1179).
81. Observations à propos de la communication de M. Graham, sur l'hydrure de palladium (*C. R.*, t. LXVIII, p. 111; 1869).
82. Synthèse d'un nouvel isomère du butylène, l'éthyle-vinyle (*C. R.*, t. LXVIII, p. 841).
83. Synthèse d'acides aromatiques (*C. R.*, t. LXVIII, p. 1298).
84. Recherches sur les bases oxygénées : sur un homologue et un isomère de la choline (*C. R.*, t. LXVIII, p. 1434).
85. Recherches sur les bases oxygénées; action du glycol chlorhydrique sur la toluidine (*C. R.*, t. LXVIII, p. 1504).
86. Synthèse d'acides aromatiques (*C. R.*, t. LXX, p. 330; 1870).
87. Note sur le crésol solide (*C. R.* t. LXXIII, p. 1058, et *Bull. Soc. chim.* (2), t. XIV, p. 6).
88. Sur le chlorhydrate de cyanogène (*Bull. Soc. chim.* (2), t. XIV, p. 179).
89. Note sur l'huile de colza (en commun avec E. WILLM) (*C. R.*, t. LXXII, p. 57; 1876).
90. Action du chlore sur l'aldéhyde (*C. R.*, t. LXXIII, p. 528).
91. Evolution de la matière organique par les procédés de la vie (*Revue des cours scientifiques*, 1872, t. III, p. 505).
92. Recherches sur les combinaisons aromatiques; transformation des carbures en phénols (*An. de Ch. et de Phys.* (4), t. XXV, p. 108).
93. Sur la formation du chloral (en commun avec M. G. VoGT) (*C. R.*, t. LXXIV, p. 777; 1872).
94. Sur un aldéhyde-alcool, 1872 (*C. R.*, t. LXXIV, p. 1361).
95. Sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore *Comptes rendus de la première session de l'Association française*, p. 428; 1872; *C. R.*, t. LXXVI, p. 601; 1873).

96. Nouvelles recherches sur l'aldol (*C. R.*, t. LXXVI, p. 1165).
97. Sur la densité de vapeur du sel ammoniac (*Association française*, 2<sup>e</sup> session, p. 283; 1872).
98. Note sur le paralol (*C. R.*, t. LXXXIII, p. 255).
99. Sur la composition de quelques phosphites (*C. R.*, t. LXXXIII, p. 937).
100. Sur un polymère de l'oxyde d'éthylène (*C. R.*, t. LXXXIII, p. 1441; 1875).
101. Sur quelques dérivés du dialdol (*C. R.*, t. LXXXIII, p. 1259).
102. Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère (*C. R.*, t. LXXXIV, p. 977; 1877).
103. Sur la loi des volumes de Gay-Lussac (*C. R.*, t. LXXXIV, p. 1183).
104. Recherches sur la loi d'Avogadro (*C. R.*, t. LXXXIV, p. 1262).
105. Sur la notation atomique (Rép. à M. BERTHELOT; *C. R.*, t. XXXIV, p. 1264).
106. Sur les densités de vapeur (Rép. à M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE; *C. R.*, p. 1347).
107. Sur la notation atomique (Rép. à M. BERTHELOT; *C. R.*, t. LXXXIII, p. 1349).
108. Sur l'alcoolate de chloral (*C. R.*, t. LXXXV, p. 49).
109. Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère (*C. R.*, t. LXXXVI, p. 1170; 1878).
110. Sur la polymérisation de l'oxyde d'éthylène (*C. R.*, t. LXXXVI, p. 1176).
111. Action de la chaleur sur l'aldol (*C. R.*, t. LXXXVII, p. 45).
112. Sur les bases dérivées de l'aldol-ammoniaque (*C. R.*, t. LXXXVIII, p. 940; 1879).
113. Sur les bases dérivées de l'aldol-ammoniaque (*C. R.*, t. LXXXVIII, p. 1154).
114. Note sur l'hydrate de chloral (*C. R.*, t. LXXXIX, p. 190).
115. Réponse aux remarques de M. BERTHELOT sur la note concernant l'hydrate de chloral (*C. R.*, t. LXXXIX, p. 337).
116. Réplique aux observations de M. BERTHELOT (*C. R.*, t. LXXXIX, p. 429).
117. Réponse aux remarques de M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE sur la température de décomposition des vapeurs (*C. R.*, t. LXXXIX, p. 1062).
118. Observations sur la note de M. BERTHELOT, intitulée: « Recherches sur la substance désignée sous le nom d'hydrure de cuivre » (*C. R.* t. LXXXIX, p. 1066).
119. Sur le ferment digestif du *Carica papaya* (en commun avec M. E. BOUCHUT) (*C. R.*, t. LXXXIX, p. 425).
120. Sur l'hydrure de cuivre (réplique à M. BERTHELOT) (*C. R.*, t. XC, p. 12).
121. Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral (réplique à M. BERTHELOT) (*C. R.*, t. XC, p. 118).
122. Note sur l'hydrate de chloral (*C. R.*, t. XC, p. 118).
123. Sur la chaleur de combinaison de l'hydrate de chloral (*C. R.*, t. XC, p. 337).
124. Réponse aux observations de M. BERTHELOT, concernant l'hydrate de chloral (*C. R.*, t. XC, p. 572).



LXXX LA VIE ET LES TRAVAUX DE C.-A. WURTZ

125. Sur la papaïne ; contribution à l'histoire des ferments solubles (*C. R.*, t. XC, p. 1379).
126. Sur la papaïne. Nouvelle contribution à l'histoire des ferments solubles (*C. R.*, t. XCI, p. 787 ; 1880).
127. Sur une base oxygénée dérivée de l'aldol (*C. R.*, t. XCI, p. 1030).
128. Sur l'alcool dialdanique (*C. R.*, t. XCII, p. 1371 ; 1881).
129. Sur la préparation de l'aldol (p. 1438).
130. Remarques à l'occasion d'une note de MM. ENGEL et MORTESSIER, sur la dissociation du sulphydrate d'ammoniaque (renvoi aux transactions de l'As. fr., cong. de Bordeaux, 1872) (*C. R.*, t. XCIII, p. 731).
131. Note sur le mode d'action des ferments solubles (*C. R.*, p. 1104).
132. Allocution prononcée à l'ouverture de la séance publique annuelle de l'Académie des Sciences du 6 février 1882) (*C. R.*, t. XCIV, p. 237 ; 1882).
133. Recherches sur l'action de la chlorhydrine éthylénique sur les bases pyridiques et sur la quinoléine (*C. R.*, t. XCV, p. 206).
134. Rapport sur un mémoire de M. ROSENSTIEHL intitulé « Recherches sur les matières colorantes de la garance » (*C. R.*, t. XCVI, p. 465 ; 1883).
135. Sur une base quaternaire dérivée de l'oxyquinoléine (*C. R.*, t. XCVI, p. 1269).
136. Note sur le  $\beta$ -butylglycol (*C. R.*, t. XCVII, p. 473).
137. Hydratation de l'aldéhyde crotonique (*C. R.*, t. XCVII, p. 1169).
138. Action de la chaleur sur l'aldol et le paralol (*C. R.* t. XCVII, p. 1525).
139. Remarques sur la loi de Faraday et sur la loi découverte par M. BOUTY (*C. R.*, t. XCVIII, p. 176 ; 1884).
140. Note sur la loi de Faraday (*C. R.*, t. XCVIII, p. 321).

BULLETIN  
DE LA  
SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DE PARIS

---

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

---

SÉANCE DU 28 NOVEMBRE 1884.

*Présidence de M. WILLM.*

Sont nommés membres résidants : MM. GAUL, LEIDIÉ, GIRAUD ;  
membres non résidants : MM. ATANASESCO, COLORIANO, A. FIGUIER  
et WYNDHAM, R. DUNSTAN, 5, Magdalen Street, Oxford.

Est présenté pour devenir membre résidant M. OSMOND,  
49, boulevard Richard-Lenoir, par MM. FRIEDEL et ŒCHSNER.

M. WILLM rend hommage à la mémoire de M. CAILLIOT.  
M. GAUTIER rappelle les élèves éminents de M. CAILLIOT, qui ont  
été ses préparateurs, MM. DE QUATREFAGES, WURTZ et SCHUTZEN-  
BERGER.

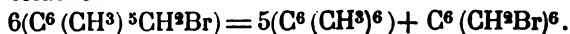
M. LOUGUINE a mesuré les chaleurs de combustion d'un  
certain nombre d'éthers d'acides organiques ; des résultats  
obtenus il a déduit les chaleurs de combustion de ces acides.

M. TISSANDIER fait l'historique des appareils à hydrogène ;  
il décrit un appareil de son invention, permettant de gonfler  
rapidement les aérostats ; il a construit, sur ce modèle, un appa-  
reil plus petit, qui peut servir à la préparation continue des gaz,  
dans les laboratoires.

MM. A. COLSON et Henry GAUTIER ont étudié l'action de  $\text{PCl}_5$   
sur les carbures aromatiques à chaînes latérales. Ce réactif agit  
comme le chlore insolé, et donne dans les groupes méthyle des  
substitutions simples ou doubles de Cl à H, et, par conséquent,  
après traitement par l'eau, des alcools et des aldéhydes aroma-

tiques. Ce procédé paraît être le plus favorable à l'obtention des alcools aromatiques polyatomiques. Les auteurs continuent ces recherches.

M. CRAFTS fait remarquer que dans l'action du brome sur l'hexaméthylbenzine, on obtient facilement le composé  $C^6(CH^3)^5CH^2Br$ , et que ce corps est transformé à froid par un alcool en éther correspondant. MM. FRIEDEL et CRAFTS ont préparé les éthers méthylique et éthylique; ils ont en outre observé la réaction suivante qui se passe lorsqu'on chauffe à  $110^\circ$  le monobromure dissous dans le toluène :



M. ECHSNER indique un procédé de préparation des dipyridines; il a appliqué ce procédé à la pyridine, à l' $\alpha$  et à la  $\beta$ -picoline, à la  $\beta$  et à la  $\gamma$ -lutidine.

M. FRIEDEL présente deux notes de M. SCHEURER-KESTNER, relatives à la composition des gaz de la combustion des pyrites de fer, et à la réaction de l'oxyde ferrique à haute température sur les sulfates.

M. PABST rend compte d'un nouveau procédé d'analyse et de recherche des matières colorantes contenues dans les vins.

M. GAUTIER cite un certain nombre d'expériences personnelles, d'après lesquelles toutes les matières colorantes des vins seraient des tannins.

En faisant agir le permanganate de potassium sur l'alcool en présence du chlore, M. l'abbé GODEFROY a obtenu une réaction énergique qui s'arrête lorsque tout le sel est transformé en manganate; si l'on ajoute alors de l'eau au mélange, la réaction reprend plus vive, il se forme KCl, et le manganèse se précipite à l'état d'oxyde. Les produits organiques obtenus semblent être les mêmes que ceux qui se forment dans les mêmes circonstances avec le dichromate de potassium.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le trifluorure de phosphore; par M. H. MOISSAN.

On sait que le fluorure de phosphore a été peu étudié jusqu'ici. D'après quelques recherches qui n'avaient pas eu pour but d'étudier spécialement les combinaisons du fluor avec les

métalloïdes, on regardait ce composé comme étant un corps liquide bouillant à 60°.

Le trifluorure de phosphore est un corps gazeux, qui s'obtient en faisant réagir le phosphore de cuivre bien sec sur le fluorure de plomb exempt de silice. Le fluorure de plomb est préparé en traitant du carbonate de plomb par l'acide fluorhydrique pur ainsi que l'a conseillé M. Fremy dans son important mémoire sur le fluor. Le phosphore de cuivre est obtenu par l'action du phosphore sec sur le cuivre métallique maintenu au rouge sombre dans une atmosphère d'azote.

La préparation du trifluorure de phosphore se fait dans un tube à essai en laiton qui est fermé par un bouchon de liège portant un tube abducteur en plomb. Le gaz traverse ensuite un petit flacon laveur et est séché au moyen de ponce sulfurique.

Le trifluorure de phosphore à la température de 24° n'est pas liquéfié, dans l'élégant appareil de M. Cailletet, par une pression de 180 atmosphères. Mais dans ces conditions, si l'on détend brusquement le gaz en le ramenant à la pression de 50 atmosphères, il se transforme en un liquide repassant rapidement à l'état gazeux. A la température de — 10° et sous une pression de 40 atmosphères, le fluorure de phosphore se maintient à l'état liquide. Il se présente, dans ces conditions, sous la forme d'un fluide très mobile, tout à fait incolore, n'attaquant pas le verre.

La densité du trifluorure de phosphore gazeux a été déterminée au moyen de l'appareil de Chancel. On l'a trouvée égale à 3,022.

La densité théorique du composé  $\text{PhF}_3$  serait 3,0775, en regardant la densité du fluor comme étant 1,82673.

Le trifluorure de phosphore est un gaz incombustible en présence de l'air, mais additionné d'un demi-volume d'oxygène, il détone au contact d'une flamme ou de l'étincelle électrique. Lorsqu'il est pur, il ne fume pas à l'air. Il se décompose lentement à la température ordinaire en présence de l'eau. La solution obtenue dans ces conditions renferme de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphoreux. La présence de ce dernier composé est mise en évidence par la réduction à chaud d'une solution d'acide sulfureux et par la formation rapide d'hydrogène phosphoré dans l'appareil de Marsh.

La décomposition du trifluorure de phosphore par l'eau est

#### 4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

donc analogue à celle du trichlorure ; elle fournit de l'acide phosphoreux et de l'acide fluorhydrique.

En présence de la vapeur d'eau à 100°, la décomposition du fluorure de phosphore est plus active. Elle exige encore cependant dix à quinze minutes.

Le trifluorure de phosphore est rapidement absorbé, avec élévation de température par une solution de potasse ou de soude. Il se forme dans ce cas un phosphite alcalin. L'absorption est plus lente en présence de l'eau de baryte ou d'une solution de carbonate de potasse.

Le gaz fluorure de phosphore se décompose immédiatement en présence des solutions d'acide chromique ou de permanganate de potasse. Il est absorbé par l'alcool absolu, avec élévation de température, sans que le liquide porté ensuite à l'ébullition puisse régénérer le gaz.

Le fluorure de phosphore est absorbé instantanément par le brome. En présence du bore amorphe ou du silicium cristallisé, porté au rouge sombre, il fournit du fluorure de bore ou du fluorure de silicium.

En présence du sodium fondu, le fluorure de phosphore est rapidement décomposé. L'éprouvette s'emplit complètement de mercure. Le cuivre, dans les mêmes conditions le décompose plus lentement.

Le gaz ammoniac se combine au fluorure de phosphore sec, à froid, en fournissant une matière laineuse très légère, blanche, qui disparaît au contact de l'eau.

Le soufre à la température de 440° n'a pas d'action sur le fluorure de phosphore. Il en est de même de l'arsenic au rouge sombre.

L'action de l'oxygène nous a semblé très intéressante. On se souvient que d'après Berzelius, Davy avait pensé à isoler le fluor en faisant brûler le fluorure de phosphore dans une atmosphère d'oxygène enfermée dans un vase de fluorure. Cette expérience, si elle a été faite par le grand chimiste anglais, n'a jamais été publiée, du moins nous ne l'avons trouvée nulle part.

Nous avons vu précédemment que le trifluorure de phosphore ne fumait pas à l'air, s'absorbait très lentement par l'eau et fournissait dans ce cas de l'acide phosphoreux.

Vient-on à faire un mélange de 4 volumes de fluorure de phosphore et de 2 volumes d'oxygène, puis à faire traverser le tout

par une étincelle électrique, il se produit une violente détonation. Le volume diminue et l'on obtient un gaz dont les propriétés diffèrent de celles du trifluorure de phosphore. Ce nouveau composé fume à l'air, est absorbé instantanément par l'eau en se décomposant et le liquide obtenu ne renferme plus trace d'acide phosphoreux.

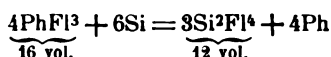
La solution fournit toutes les réactions de l'acide phosphorique. Le nouveau gaz obtenu dans ces expériences est du fluorure de phosphore à moitié brûlé : c'est, pensons-nous, l'oxyfluorure de phosphore  $\text{PhF}^{13}\text{O}^2$  analogue à l'oxychlorure de Wurtz. L'étude de cet oxyfluorure n'est pas terminée.

Le dosage du phosphore dans le trifluorure a été fait en précipitant tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

J'ai pu doser le fluor en m'appuyant sur une propriété assez intéressante du fluorure de phosphore. Si l'on fait passer dans une cloche courbe, sur le mercure sec, un certain volume de fluorure de phosphore et qu'on porte ensuite la partie courbée au rouge sombre, le phosphore et le fluor se séparent. Le volume diminue et l'on voit assez rapidement des vapeurs de phosphore se condenser sur la partie froide en petites gouttelettes. La décomposition est complète en quarante minutes environ.

Le volume a diminué d'un quart et la paroi de verre chauffée a été fortement corrodée.

Le gaz restant est formé entièrement de fluorure de silicium, décomposable par l'eau, avec dépôt de silice.



Ainsi sous l'action de la chaleur, le fluorure de phosphore s'est décomposé, et le fluor a formé avec le silicium du verre du gaz fluorure de silicium. D'après le volume de fluorure de silicium, il est facile de déterminer la quantité de fluor. Ces expériences m'ont conduit à adopter pour le composé décrit ci-dessus la formule  $\text{PhF}^{13}$ . En étudiant le résidu qui se trouve dans la cloche, on voit qu'il est formé en grande partie de phosphore ordinaire, soluble dans le sulfure de carbone, d'une certaine quantité d'acide phosphorique et d'un peu de phosphore rouge.

**Sur une nouvelle préparation de l'acide chlorochromique ;**  
par M. H. MOISSAN.

L'acide chromique anhydre, bien exempt d'acide sulfurique, fournit en présence de l'acide chlorhydrique gazeux une réaction assez curieuse. Aussitôt que ces deux corps sont en contact, à la température ordinaire, le gaz acide chlorhydrique est absorbé et il se produit d'abondantes fumées rouges, se condensant en un liquide bouillant à 108° qui est l'acide chlorochromique ou dichlorhydrine chromique.

Si l'on chauffe légèrement le tube dans lequel se fait la réaction, cette dernière s'accélère et l'on obtient en peu d'instants une quantité assez forte de cet oxychlorure de chrome.

La quantité d'eau mise en liberté réagit sur une partie de l'acide chlorochromique, et l'on trouve, à la fin de l'expérience, à la place de l'acide chromique, une matière d'apparence huileuse, entièrement soluble dans l'eau, qui a déjà été signalée par Dumas et qu'il n'avait pas analysée.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique gazeux, dans les mêmes conditions, ne fournissent pas de composés chromés.

Enfin le chlore absolument sec n'attaque pas l'acide chromique anhydre. Si le chlore n'est pas bien purifié, il peut entraîner des vapeurs d'acide chlorhydrique, et, dans ce cas, il se produit de l'acide chlorochromique. Il en est de même si l'on fait agir, à 150°, un mélange de chlore et d'une petite quantité de vapeur d'eau; cette dernière fournit de l'acide chlorhydrique et l'acide chromique est attaqué.

Les chromates alcalins, les chromates de baryte, de plomb et d'argent maintenus dans l'acide chlorhydrique gazeux produisent aussi un dégagement d'acide chlorochromique. Cette réaction est donc générale et permet de caractériser l'acide chromique libre ou combiné.

**Sur les alcools dérivés des xylènes ; par M. A. COLSON**

*Bisubstitutions.* — J'ai préparé les glycols dérivés du méta-xylène et de l'ortho-xylène en suivant la méthode qui a permis à M. Grimaux d'obtenir le glycol paraxylénique.

En faisant tomber goutte à goutte dans de l'ortho-xylène chauffé entre 140° et 180° la quantité de brome théoriquement nécessaire à la formation du dibromure, le liquide se prend par

efroidissement en une masse cristalline qui, après filtration à la rompe et compression, est constituée par du bibromure orthoxy-énique à peu près pur. On achève de le purifier par cristallisation dans les pétroles.

Les huiles séparées par filtration et saponifiées par de l'eau légèrement alcaline, abandonnent à ce solvant une partie soluble qui, traitée par l'acide bromhydrique, fournit une nouvelle quantité de bibromure : cette dernière augmente le rendement primitif.

Une marche identique donne le bibromure de métaxylène, mais il faut refroidir fortement le résultat de l'action du brome sur le arbure.

Le premier de ces bromures, déjà décrit par MM. Baeyer et Erkin, fond à 94°,9 et engendre par oxydation de l'acide phthique : il appartient donc bien à la série ortho. L'oxydation du deuxième produit de l'acide isophthalique. Le bibromure métaxylénique fond à 67°.

Le caractère alcoolique de ces composés est incontestable, car ils se saponifient par l'eau avec la plus grande facilité.

Chauffés au réfrigérant ascendant avec 30 fois leur poids l'eau, ils se dissolvent avec production d'acide bromhydrique ; on neutralise l'acide par un carbonate alcalin ; on amène à sec et on reprend par l'éther pour séparer les glycols formés de la matière minérale.

Le glycol orthoxyylénique fond à 63° ; le glycol métaxylénique à 46°,4. Ils sont solubles dans l'éther, très solubles dans l'eau et l'alcool. Traités par une solution concentrée d'acide bromhydrique, ces glycols régénèrent les bromures primitifs, et, par l'acide chlorhydrique, fournissent des bichlorures : celui d'orthoxyylène fond à 54°,6, celui de métaxylène à 34°.

Pour comparer les propriétés physiques des corps analogues dans les trois séries, j'ai préparé les dérivés paraxyléniques en partant du carbure cristallisé et dressé le tableau suivant relatif aux points de fusion.

|                                        | Paraxylène | Orthoxyylène | Métaxylène |
|----------------------------------------|------------|--------------|------------|
| Bromures $C^6H^4(CH_2Br)^2$ . . . . .  | 143°       | 94°9         | 77°1       |
| Chlorures $C^6H^4(CH_2Cl)^2$ . . . . . | 100°5      | 54°8         | 34°2       |
| Glycols . . . . .                      | 113°       | 61°6         | 46°5       |
| Carbure . . . . .                      | 16°        | ?            | ?          |

D'une série à une autre, on observe entre les points de fusion d'un même composé une différence à peu près constante, 86° de la



## 4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

métasérie à la parasérie;  $48^{\circ}$  à  $46^{\circ},5$  de l'orthosérie à la parasérie.

On est amené à se demander si cette différence constante que l'on observe entre les points de fusion des corps similaires s'étend aux carbures eux-mêmes. Dans ce cas, le point de fusion de l'orthoxylène sera compris entre  $-32^{\circ}$  et  $30^{\circ}$ : celui du métaxylène voisin de  $-50^{\circ}$ . En plaçant de l'orthoxylène dans du chlorure de méthyle refroidi par un courant d'air, j'ai constaté que ce carbure se congelait à la température prévue.

*Monosubstitutions.* — La préparation des dérivés monosubstitués est exactement semblable à celle des dérivés bisubstitués. L'orthobromure  $C^6H^4.CH^3.CH^3.Br$  distille vers  $220^{\circ}$ , le méta dérivé vers  $212^{\circ}$ , mais je ne puis affirmer la rigueur absolue de ces points d'ébullition à cause des décompositions partielles qui ont surtout lieu quand on emploie des bouchons en caoutchouc.

Ces bromures saponifiés au réfrigérant ascendant par un grand excès d'eau alcaline se transforment en alcools.

*Alcool orthotolylrique ou orthoxylénique*  $C^6H^4-CH^3-CH^2OH$ . — C'est un corps blanc cristallisé, fusible à  $34^{\circ},2$ , soluble dans 100 fois son poids d'eau à  $12^{\circ}$ , plus soluble dans l'eau chaude et l'éther.

On ne peut l'extraire de sa solution aqueuse par évaporation de celle-ci dans le vide. Il faut la saturer de carbonate ou de chlorure de potassium. Alors l'alcool monte à la surface de la solution saline et on la recueille par décantation.

Oxydé par le permanganate, il donne de l'acide orthotoluique  $C^6H^4CH^3CO^2H$  parfaitement pur dont le point de fusion est  $102^{\circ},5$ .

*Alcool métatolylrique.* — L'alcool métaxylénique s'obtient par la même méthode. Il se présente sous l'aspect d'un liquide de densité 1,028 à  $12^{\circ}$ , soluble dans 80 à 100 parties d'eau à  $12^{\circ}$ ; plus soluble à chaud et dans l'éther.

Il s'épaissit sans se prendre dans l'acide sulfureux liquide et dans le chlorure de méthyle.

Sous une pression de 758 millimètres, j'ai trouvé pour point d'ébullition de l'alcool ortho et pour celui de l'alcool méta  $216^{\circ}$  à  $217^{\circ},5$ ; M. Cannizzaro indique  $217^{\circ}$  pour point d'ébullition du 3<sup>e</sup> isomère.

### Réactions de l'oxyde ferrique à haute température sur quelques sulfates; par M. SCHEURER-KESTNER.

En calcinant, au rouge blanc, un mélange composé de deux parties de plâtre et une partie d'oxyde de fer, tout le soufre est

expulsé. La masse fondue qui reste dans le creuset se dissout dans les acides faibles, même dans l'acide acétique, qui lui enlève tout le calcium et de petites quantités de fer.

Le soufre se dégage de la masse en fusion à l'état d'anhydride sulfurique pendant les premiers moments de l'opération, puis à l'état d'acide sulfureux, provenant de la décomposition de l'anhydride sulfurique en acide sulfureux et oxygène.

J'ai cherché à abaisser la température de la réaction dans l'espoir d'obtenir tout le soufre à l'état d'anhydride sulfurique, en ajoutant au mélange un fondant. De tous les fondants essayés, c'est le fluorure de calcium qui a donné les meilleurs résultats. Avec un mélange composé de parties égales de plâtre, d'oxyde ferrique et de fluorure de calcium, on obtient un dégagement abondant d'anhydride sulfurique et peu d'acide sulfureux et d'oxygène ; mais les meilleurs creusets ne résistent pas à l'action de la masse en fusion ; la température de la réaction s'est cependant abaissée au point que l'opération peut être faite dans un creuset de platine sur un bec ordinaire de Bunsen.

Le sulfate de plomb se décompose à une température moins élevée que celui de calcium. Quant au sulfate de magnésium, il se comporte comme le plâtre. Sans fondant, on n'obtient que de l'acide sulfureux et de l'oxygène.

J'ai aussi essayé le sulfate de strontium et de baryum, mais la réaction semble plus difficile à obtenir.

Il est probable que les sulfates à métaux diatomiques se transforment en oxydes, pendant que la masse est en fusion ; il se forme, sans doute, du sulfate ferrique ; et c'est la décomposition du sulfate ferrique par la chaleur qui donne lieu au dégagement d'anhydride. Lorsque la température est trop élevée, l'anhydride est lui-même décomposé.

**Sur la composition des gaz de la combustion des pyrites de fer ;**  
par **M. SCHEURER-KESTNER.**

Il y a plusieurs années déjà que j'ai appelé l'attention sur le déficit d'oxygène constaté dans les gaz qui proviennent de la combustion de la pyrite (1). J'ai démontré qu'il doit être attribué, en partie du moins, à la formation d'anhydride sulfurique dans les fours ; mais les dosages directs que j'avais entrepris en re-

1. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 10 mai 1875. *Bulletin de la Société chimique*, 1875, p. 437, et 1876, p. 168.

cueillant dans une dissolution d'iode, les produits gazeux de la combustion ne m'avaient pas donné des résultats concordant avec le déficit d'oxygène. La quantité d'anhydride retrouvé ne représentait qu'une minime fraction de celle qui aurait dû être recueillie d'après la composition des gaz.

En effet, tandis que l'analyse des gaz donnait un manquant d'oxygène correspondant à la transformation de plus de 20 0/0 de l'acide sulfureux en acide sulfurique anhydre, on n'en trouvait dans les gaz que 2 à 3 0/0.

Depuis cette époque, M. Bode (1) a critiqué, non mes analyses, mais les nombres par lesquels je les ai interprétées. J'ai fait observer à M. Bode, dans une note publiée en 1876 (2), qu'il avait oublié de tenir compte de l'oxygène resté combiné avec le fer de la pyrite, et que mes calculs, en en tenant compte, étaient au contraire exacts de tous points. M. Buchner, d'un autre côté, a publié quelques analyses de gaz provenant d'un four à pyrite menue (3). Ces analyses, au nombre de trois, ont été entreprises par leur auteur, pour faire la comparaison entre la composition des gaz à leur entrée dans les chambres et à leur sortie. Aussi ne fait-il pas mention du déficit d'oxygène que présentent les gaz sortant des fours à pyrites; il croit pouvoir affirmer que ses analyses sont exactes, car, dit-il, l'oxygène trouvé dans les gaz à leur sortie des chambres de plomb correspond exactement à ce que donne le calcul basé sur la composition des gaz à leur entrée. J'ignore comment et pendant combien de temps M. Buchner a fait ses prises de gaz; mais si ses analyses sont exactes, l'une d'elles présente un déficit d'oxygène d'une telle importance qu'il se serait formé pendant la combustion de la pyrite une quantité d'anhydride correspondant à 51,95 0/0 du soufre brûlé. Je sais bien que des déficits de pareille importance ont été constatés par d'autres observateurs (4); mais leurs analyses ne me paraissent pas avoir été entourées de garanties d'exactitude suffisantes.

Pour M. Buchner, il en est autrement, puisque son analyse des gaz d'entrée est confirmée par celle des gaz de sortie. Il m'est arrivé aussi de rencontrer dans le cours de mes expériences des

(1) *Polytechnisches Journal*, novembre, II, 1875 p. 322.

(2) *Bulletin (loco citato)*.

(3) *Polytechnisches Journal* 1875, I, 557.

(4) Communications inédites de plusieurs chimistes.

0 du soufre brûlé.

autres analyses ont été publiées par MM. Lunge et Naef (2) ; comme les auteurs n'ont eu pour but que l'étude de la combustion des chambres de plomb, leurs analyses de gaz d'entrée ont porté que sur les gaz sortant déjà d'une tour de Glover, et ne peuvent, malheureusement, pas donner d'indication sur la composition des gaz à leur sortie des fours et à leur entrée dans la tour de Glover. Toutefois on y trouve un déficit d'oxygène important correspondant, pour les gaz sortant de la tour de Glover, à 24, 8.7, 13.7, et 29.5 0/0 du soufre brûlé. Seulement on se demande si ce déficit d'oxygène ne provient pas de la formation d'acide sulfurique dans la tour de Glover, elle-même, pour une partie. C'est une question sur laquelle je reviendrai dans mon prochain travail l'influence de la tour de Glover.

En dehors des analyses de M. Buchner je n'en connais pas, qui aient été publiées depuis 1875. Mais je sais que dans un grand nombre d'usines on a constaté le déficit d'oxygène que j'ai constaté en 1875 dans les gaz provenant des chambres de plomb de l'usine de Thann.

Ce déficit, dans aucun cas, ne peut être attribué, comme le prétendait un de mes contradicteurs, à la formation de sulfates métalliques dans les résidus ; ainsi que je l'ai fait remarquer dans ma note de 1876, la formation des petites quantités de sulfates métalliques dans les résidus de la pyrite reste toujours au-dessous des limites d'erreur des analyses, puisque l'oxygène

peuvent pas porter de marque indiquant lesquels se sont formés au moment même de la prise de gaz.

Cela est d'autant plus vrai, que les prises de gaz ont été de moins longue durée.

Afin de mettre un terme aux incertitudes qui règnent sur la question du déficit d'oxygène et sur la formation de l'acide sulfurique anhydre dans les fours à pyrites, j'ai entrepris les expériences dont je rends compte dans ce mémoire.

J'ai appliqué pour la prise d'essai les principes qui m'avaient guidé en 1868 dans l'analyse des gaz de la combustion de la houille. Les anomalies dont toutes les analyses connues présentaient le caractère, me semblaient devoir être attribuées d'abord, à la formation d'acide sulfurique dans les fours à pyrite; mais surtout à ce qu'elles avaient porté sur des gaz qui ne représentaient pas une *moyenne*. Généralement les prises de gaz ne durent que quelques minutes, quelquefois quelques secondes seulement. Or, si des échantillons prélevés pendant un si court espace de temps peuvent donner des résultats suffisamment exacts à la sortie des gaz des chambres, alors qu'ils y ont séjourné pendant plusieurs heures et s'y sont mélangés, il n'en est pas de même à la sortie des fours ou, ce qui revient au même, à leur entrée dans la tour de Glover. On ne peut, en effet espérer obtenir, par une prise subite d'un échantillon du gaz qui passe *momentanément* dans le conduit des fours la représentation même approchée, des gaz fournis par les fours dans leur marche normale. Il est indispensable, au contraire, de faire des prises de longue durée, de plusieurs heures pendant lesquelles les fours ont été soumis successivement à toutes les conditions du travail, telles que chargement, déchargement, nettoyages, etc. Si les analyses ont souvent donné des résultats improbables, c'est sans doute à la trop courte durée de la reprise qu'il faut l'attribuer (1).

(1) Il n'est pas inutile de remarquer, en passant, que lorsqu'on veut comparer la composition des gaz à l'entrée dans les chambres et à leur sortie, il faut se garder de faire l'une et l'autre au même moment; il faut, au contraire, ne commencer l'analyse des gaz de la sortie qu'environ 2 heures après et la terminer de même, deux heures après la terminaison de la prise de gaz à l'avant des chambres; car les gaz séjournent dans les chambres pendant deux ou trois heures.

donc employé un appareil qui remplit les conditions  
elles pour une bonne prise de gaz.

Je voulais mesurer le gaz et doser dans le volume re-  
non seulement l'acide sulfureux et l'oxygène, mais aussi  
l'iode sulfurique. Mon appareil se compose d'un aspira-  
i verre de la capacité de 12 litres environ. L'eau de l'as-  
r est recouverte d'une couche d'huile ayant quelques  
ètres d'épaisseur. Le gaz aspiré, puisé directement, au  
d'un tube, dans la conduite qui relie la tour de Glover  
urs à pyrite, traverse d'abord une dissolution titrée  
(1), puis une dissolution de chlorure de baryum (précau-  
si du reste a été constamment reconnue inutile); enfin il se  
ans l'aspirateur. L'eau écoulée de l'aspirateur représente  
me du gaz aspiré; il suffit donc de la mesurer pour con-  
ce volume. Lorsque l'aspiration, qui durait plusieurs heures  
uefois jusqu'à 7 heures) était achevée, le gaz de l'aspira-  
tait soumis à l'analyse. J'y dosais l'oxygène au moyen du  
re de cuivre ammoniacal dans l'appareil Orsat. Quant à la  
ntion d'iode, la diminution de son titre permet de calculer  
sulfureux qui se trouvait dans le volume gazeux aspiré, et  
age de l'acide sulfurique total qu'elle renferme donne les  
nts nécessaires pour la détermination de l'acide sulfurique  
ormé fourni par le même volume gazeux.

La dissolution d'iode que j'ai employée était normale-décime,  
c'est-à-dire qu'elle renfermait 12<sup>gr</sup>,700 d'iode par litre. On en

d'iode fût décolorée. Dans cette dissolution, on dosait l'acide sulfurique total. Les premières opérations ont été faites en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et en pesant le sulfate.

Mais j'ai reconnu que la titration par la soude donne des résultats aussi exacts. En sorte que l'aspiration une fois terminée, on peut, en très peu de temps, posséder tous les éléments de calcul pour déterminer la composition du gaz aspiré et sa teneur en acide sulfurique tout formé, anhydre ou hydraté. J'espère que les facilités de l'opération ainsi conduite engageront d'autres chimistes à compléter l'étude de ces gaz et à chercher si les faits que j'ai observés à Thann se présentent ailleurs dans les mêmes conditions.

Pour calculer la quantité d'acide sulfurique total retenu par la dissolution d'iode et celle de l'acide sulfurique qui s'y était formé, il faut observer que l'iode a été transformé en acide iodhydrique. Le titre acidimétrique de la liqueur représente donc 1° celui de l'acide iodhydrique; 2° celui de l'acide sulfureux transformé en acide sulfurique; 3° celui de l'acide sulfurique préexistant dans le gaz. Or, la quantité d'iode existant dans la dissolution titrée employée donne, par le calcul, les quantités d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux transformé en acide sulfurique; il suffit donc de retrancher du titre acidimétrique total, celui de ces deux acides, pour obtenir, comme différence, le titre de l'acide sulfurique préexistant dans les gaz, c'est-à-dire la quantité d'acide sulfurique qui s'est formé pendant la combustion de la pyrite. Ainsi, dans une des expériences, on a trouvé :

|                                                                                                          |                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Titre total de soude normale . . . . .                                                                   | 91 <sup>cc</sup> ,4 |
| Titre de l'acide iodhydrique de soude normale<br>(pour 450 <sup>cc</sup> d'iode normal décime) . . . . . | 45 » 0              |
|                                                                                                          | <hr/> 46 » 4        |

|                                                                                                 |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Titre de l'acide sulfureux de soude normale<br>(égal au titre de l'acide iodhydrique) . . . . . | 45 » 0 |
| Titre de l'acide sulfurique préexistant . . . . .                                               | 1 » 4  |

1.4 sur 46 = 3.1 0/0 de l'acide sulfureux.

Pour calculer la teneur en volume des gaz en acide sulfureux, il faut faire la correction du volume de gaz recueilli, en fonction de la pression et de la température selon la formule usitée et le réduire à zéro. Le poids de l'acide sulfureux est transformé en

volume en comptant 2<sup>gr</sup>,86 pour le poids du litre d'acide sulfureux à zéro et 0.760 de pression. Mais il ne faut pas oublier que le gaz recueilli était déjà dépouillé de son acide sulfureux, et il faut tenir compte, dans le calcul, du volume gazeux disparu, tant pour la détermination de l'acide sulfureux que pour celle de l'oxygène. Ainsi, prenons l'une des expériences dans laquelle le volume gazeux recueilli était de 11,760 centimètres cubes à 15° et à 0.720 de pression (la température moyenne du gaz s'obtient avec une approximation suffisante, en prenant celle de l'eau qui s'est écoulée).

Le volume corrigé à 0° est de. . . . . 10.392<sup>cc</sup>

Le volume calculé de l'acide sulfureux étant

de . . . . . 930

Le total des deux gaz est . . . . . 11.322<sup>cc</sup>

renfermant 930 d'acide sulfureux ou 8.23 0/0.

D'un autre côté, on a trouvé dans les gaz recueillis 9.50 0/0 d'oxygène, mais ces gaz étaient au moment du dosage de l'oxygène, déjà dépouillés de leur acide sulfureux; ils renfermaient donc, avant d'en être dépouillés, les 9.50 0/0 ci-dessus dans 100 + 8.23 = 108.23. Leur teneur en oxygène est représentée par :

$$\frac{9.5 \times 108}{108.23} = 8.77 \text{ 0/0 d'oxygène.}$$

On possède maintenant la composition du gaz au moment où il s'échappe des fours à pyrites.

Acide sulfureux. . . . . 8.23

Oxygène . . . . . 8.77

Azote . . . . . 100.00

Il s'agit de déterminer, par le calcul, la composition théorique du gaz, étant donnée sa teneur en acide sulfureux. A cet effet, il faut tenir compte de la quantité d'oxygène qui a servi à oxyder le fer de la pyrite. Je n'ai pas fait entrer, dans mes calculs, les petites quantités de sulfates qui sont retenues dans leurs résidus. Comme je l'ai expliqué ailleurs (1), ces quantités sont au-dessous des erreurs d'observations et, par conséquent, négligeables; de plus il serait pour ainsi dire impossible de les déterminer assez exactement.

(1) *Bulletin de la Société chimique* 1876, p. 168.



Pour obtenir la quantité d'oxygène qui s'est portée sur le fer, il faut multiplier par 0.375 le volume de l'acide sulfureux.

En effet, il faut 11 volumes d'oxygène pour former 8 volumes d'acide sulfureux et de l'oxyde de fer avec la pyrite : 3 volumes se portent sur le fer. Donc, les  $\frac{3}{8}$  du volume de l'oxygène ou ce qui revient au même de celui de l'acide sulfureux restent fixés sur le fer. Les trois huitièmes correspondent à 0.375.

Un gaz renfermant, par exemple, 6 0/0 d'acide sulfureux a perdu, en traversant les fours, en dehors de l'oxygène qui 'est combiné au soufre :

$$6 \times 0.375 = 2.25 \text{ d'oxygène.}$$

Nous avons maintenant les données nécessaires pour calculer la composition théorique du gaz, c'est-à-dire celle que devraient avoir les gaz s'il ne se formait pas d'anhydride sulfurique dans les fours à pyrite.

Supposons un gaz renfermant 6 0/0 d'acide sulfureux ; nous avons vu qu'il a perdu 2.25 d'oxygène resté combiné au fer de la pyrite ; il renfermait donc, avant son entrée dans le four, ces 2,25 0/0 en plus et était constitué par de l'air. La quantité d'air introduite dans les fours était donc de 102.25 renfermant (21 0/0) 21.47 d'oxygène.

A la sortie des fours, ces 21.47 sont diminués de 2.25 et le volume gazeux total est tombé de 102.25 à 100. Il doit donc renfermer, s'il n'a pas été consommé d'oxygène pour la formation d'anhydride, 21.47 moins 2.25, soit 19.22 0/0 d'oxygène et d'acide sulfureux et avoir pour composition :

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Acide sulfureux . . . . .   | 6.00   |
| Oxygène 19.22 — 6 . . . . . | 13.42  |
| Azote . . . . .             | 80.78  |
|                             | <hr/>  |
|                             | 100.00 |

Si les analyses ont été faites avec exactitude, le déficit d'oxygène, dans le cas où il y en a un, représente l'anhydride sulfurique formé dans les fours.

Le calcul de l'oxygène théorique se fait d'après la formule suivante dans laquelle O représente l'oxygène cherché et O l'oxygène fixé sur le fer.

$$O = \frac{21(100 + O')}{100} - O' - SO_2$$

tableau suivant a été calculé d'après cette formule; j'ai qu'il pourra être utile aux chimistes qui entreprendront l'avenir des expériences sur la composition des gaz de la action de la pyrite.

SITION DES PRODUITS GAZEUX DE LA COMBUSTION DE LA PYRITE, EN METTANT QU'IL NE S'EST PAS FORMÉ D'ANHYDRIDE SULFURIQUE.

|      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 4.00 | 4.20  | 4.40  | 4.60  | 4.80  | 5.00  | 5.20  | 5.40  | 5.60  | 5.80  | 6.00  | 6.20  | 6.40  | 6.60  |
| 5.81 | 15.56 | 15.30 | 15.04 | 14.78 | 14.52 | 14.26 | 14.00 | 13.74 | 13.48 | 13.22 | 12.96 | 12.70 | 12.44 |
| 0.19 | 80.21 | 80.30 | 80.36 | 80.42 | 80.48 | 80.54 | 80.60 | 80.66 | 80.72 | 80.78 | 80.84 | 80.90 | 80.96 |

|      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6.80 | 7.00  | 7.20  | 7.40  | 7.60  | 7.80  | 8.00  | 8.20  | 8.40  | 8.60  | 8.80  | 9.00  | 9.20  | 9.40  |
| 2.18 | 11.93 | 11.67 | 11.41 | 11.15 | 10.90 | 10.63 | 10.37 | 10.11 | 9.85  | 9.59  | 9.33  | 9.07  | 8.81  |
| 1.02 | 81.07 | 81.13 | 81.19 | 81.25 | 81.30 | 81.37 | 81.43 | 81.49 | 81.55 | 81.61 | 81.67 | 81.73 | 81.79 |

|      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9.60 | 9.80  | 10.00 | 10.20 | 10.40 | 10.60 | 10.80 | 11.00 | 11.20 | 11.40 | 11.60 | 11.80 | 12.00 |
| 6.55 | 8.29  | 8.03  | 7.77  | 7.51  | 7.25  | 6.99  | 6.74  | 6.48  | 6.22  | 5.96  | 5.72  | 5.44  |
| 1.85 | 81.91 | 81.97 | 82.03 | 82.09 | 82.15 | 82.21 | 82.26 | 82.32 | 82.38 | 82.42 | 82.48 | 82.56 |

iqu'il soit difficile de faire une comparaison entre la com- on des gaz à leur entrée dans les chambres de plomb ou du et à leur sortie des chambres (la raison de cette difficulté donnée plus haut) je donne la formule au moyen de laquelle ul doit être fait :

- = oxygène à la sortie des fours;
- = oxygène à la sortie des chambres;
- = acide sulfureux à la sortie des fours;
- = azote à la sortie des fours.

$$O' = \frac{O - \frac{SO^2}{2} \times 100}{O - \frac{SO^2}{2} + Az}$$

asi, un gaz renfermant à la sortie des fours :

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| Acide sulfureux . . . . . | 6.00   |
| Oxygène . . . . .         | 13.22  |
| Azote . . . . .           | 80.78  |
|                           | <hr/>  |
|                           | 100.00 |

era lieu au calcul suivant :

$$\frac{13.22 - 3 \times 100}{13.22 - 3 + 80.78} = 11.23.$$

Il y aura donc dans les gaz de sortie 11.23 0/0 d'oxygène si les gaz d'entrée renferment 6 0/0 d'acide sulfureux *et à la condition qu'il n'y ait pas eu formation d'anhydride dans les fours*. Mais comme il s'en forme presque toujours en plus ou moins grande quantité, les gaz provenant des fours à pyrite renfermant 6 0/0 d'acide sulfureux ne contiennent pas 13.22 d'oxygène, mais une quantité moindre, de une ou plusieurs unités : avec 11.22 d'oxygène par exemple, au lieu de 13.22, l'oxygène à la sortie des chambres n'est plus que de 9.03 0/0 au lieu de 11.23 0/0. Avec 10.22, il n'est plus que de 7.93 0/0, etc.

L'acide anhydre formé correspond à 0.533 du volume d'oxygène manquant :

2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène donnent 2 volumes d'acide anhydre. Ces 2 volumes sont donc formés aux dépens de 3 volumes d'oxygène ; mais il faut aussi tenir compte de l'oxygène qui s'est combiné au fer, que nous avons reconnu plus haut être de 0.375 du volume de l'acide sulfureux ; nous avons donc : 2 volumes  $\text{SO}^2$  multipliés par 0.375 = 0.750, à ajouter aux 3 volumes ci-dessus. Total 3<sup>vol</sup>,750 d'oxygène pour former 2 volumes d'acide anhydre et  $\frac{2}{3.750} = 0.5333$ .

Le volume d'acide anhydre étant le même que celui de l'acide sulfureux qui lui a donné naissance, on obtient la proportion de l'acide anhydre formé, relativement à l'acide sulfureux existant dans les gaz en multipliant par 0.533 et par 100 le volume de l'oxygène manquant et en divisant le produit par le volume d'acide sulfureux renfermé dans les gaz. Supposons un déficit d'oxygène de 2, dans des gaz renfermant 7 0/0 d'acide sulfureux on a :

$$\frac{2 \times 0.533 \times 100}{7} = 15.2$$

c'est-à-dire qu'il s'est produit dans les fours une quantité d'anhydride sulfurique représentant 15.2 0/0 de l'acide sulfureux renfermé dans les gaz sortant des fours.

Telles sont les méthodes de calcul que j'ai employées dans mes expériences.

Les premières ont été faites avec des prises de gaz ayant une durée insuffisante. Aussi ont-elles donné des résultats très divers. Quelquefois on ne constatait pas d'anhydride formé ; on ne retrouvait dans la dissolution d'iode que l'acide sulfurique prove-

**SCHEURER-KESTNER. — SUR LA COMPOSITION DES GAZ.**

nant de l'oxydation de l'acide sulfureux ; d'autres fois on recueillait des quantités d'acide beaucoup trop considérables pour qu'elles puissent être regardées comme normales. Il en est de même des résultats donnés par les analyses des gaz. En général celles-ci, lorsqu'elles ne sont pas faites avec un très grand soin, présentent presque toujours un déficit d'oxygène trop grand, soit parce que l'opérateur a laissé se perdre une certaine quantité d'acide sulfureux, soit parce qu'il n'a pas dosé tout l'oxygène renfermé dans les gaz, soit encore parce que les gaz ont été recueillis d'une manière imparfaite, en les mettant en contact avec de l'eau. Un déficit d'oxygène de 0.5 0/0 de gaz analysé représente 2 1/2 à 5.0 0/0 d'anhydride calculé sur 100 d'acide sulfureux des gaz de la combustion ; il faudrait donc, pour obtenir des résultats concordant avec le dosage direct de l'acide sulfurique dans la liqueur d'iode que les analyses des gaz fussent beaucoup plus exactes qu'elles ne le sont généralement. Je suis rarement arrivé à obtenir des nombres très rapprochés ; cependant les numéros 14 et 15 de mon registre, qui représentent les deux dernières analyses que j'ai faites ont fourni des résultats assez satisfaisants :

N° 14. *Durée de l'aspiration 5 h. 1/2.*

Volume recueilli 11550<sup>cc</sup> à 15° et 0.720.

Volume corrigé 10207<sup>cc</sup> à 0° et 0.760.

Acide sulfureux 802<sup>cc</sup> à 0° et 0.760

Les 802 d'acide sulfureux doivent être ajoutés aux  $\frac{10207}{11009\text{cc}}$  recueillis dans le gazomètre pour reconstituer le gaz aspiré qui renfermait, par conséquent, 7.29 0/0 d'acide sulfureux.

Oxygène dosé dans le gaz recueilli 11.1 0/0, ce qui fait, dans le gaz aspiré 10.34 0/0 (100 + 7.29 en contenaient 11 et  $\frac{11.1 - 100}{107.29} = 10.34$ ).

|                    | <u>Trouvé</u> | <u>Théorie</u> | (voir le tableau). |
|--------------------|---------------|----------------|--------------------|
| SO <sub>2</sub> —  | 7.29 —        | 7.29           |                    |
| O —                | 10.34 —       | 11.54          |                    |
|                    | 17.63         | 18.83          |                    |
|                    |               | 17.63          |                    |
| Oxygène manquant — |               | 1.20           |                    |

1.20 d'oxygène manquant à 0.53 = 0.6393 d'anhydride sur 7.29 d'acide sulfureux = 8.76 0/0.

D'un autre côté, le dosage de l'acide sulfurique recueilli dans la dissolution d'iode a donné les nombres suivants.

|                                      |   |                                     |
|--------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Titre de l'acide sulfurique total et |   |                                     |
| de l'acide iodhydrique . . . . .     | = | 5 <sup>r</sup> ,550 SO <sup>2</sup> |
| Acide iodhydrique . . . . .          | = | 3. 040 SO <sup>2</sup>              |
|                                      |   | <u>2. 510</u>                       |

|                                               |  |               |
|-----------------------------------------------|--|---------------|
| Acide sulfurique provenant de l'oxy-          |  |               |
| dation de SO <sup>2</sup> par l'iode. . . . . |  | 2. 295        |
| SO <sup>2</sup> de l'anhydride . . . . .      |  | <u>0. 215</u> |

0.215 sur 2.295 = 9,37 0/0.

|                                                     |   |      |
|-----------------------------------------------------|---|------|
| Anhydride formé réellement pour 100 SO <sup>2</sup> | = | 9.37 |
| Id. calculé d'après le déficit d'oxy-               |   |      |
| gène. . . . .                                       | = | 8.76 |

N° 15. *Durée de l'aspiration 7 heures.*

Volume recueilli 7050<sup>cc</sup> à 15° et 0.720.

Volume corrigé 6230<sup>cc</sup> à 0° et 0.760.

Acide sulfureux 505<sup>cc</sup> à 0° et 0.760.

Gaz aspiré 6230 + 505 = 6735 à 0° et 0.760.

Acide sulfureux = 7.49 0/0.

Oxygène — 11.5 0/0 soit 10.69 0/0 dans le gaz aspiré  
(100 + 7.49 = 107.49 en contenaient 11.5 et  $\frac{11.5 - 100}{107.49} = 10.69$ )

|                   | Trouvé       | Théorie      |
|-------------------|--------------|--------------|
| SO <sup>2</sup> — | <u>7.49</u>  | 7.49         |
| O —               | <u>10.69</u> | 11.28        |
|                   | 18.18        | <u>18.17</u> |

Oxygène manquant — 0.59

0.59 à 0.533 = 0.314 d'anhydride sur 7.49 d'acide sulfureux  
= 4.1 0/0.

La dissolution d'iode a donné :

|                            |              |                 |
|----------------------------|--------------|-----------------|
| Titre du liquide . . . . . | 2.924        | SO <sup>2</sup> |
| Acide iodhydrique. . . . . | <u>1.440</u> |                 |
|                            | 1.484        |                 |

|                                           |  |              |
|-------------------------------------------|--|--------------|
| Acide sulfurique provenant de l'oxydation |  |              |
| de SO <sup>2</sup> par l'iode. . . . .    |  | 1.440        |
| SO <sup>2</sup> de l'anhydride . . . . .  |  | <u>0.044</u> |

0.044 sur 1.440 = 3.0 0/0.

|                                                     |   |     |
|-----------------------------------------------------|---|-----|
| Anhydride formé réellement pour 100 SO <sup>2</sup> | = | 4.1 |
| Id. calculé d'après le déficit de O . .             | = | 3.0 |

Les autres analyses, que j'ai faites en grand nombre présentent toutes, sans exception, un déficit d'oxygène qui varie entre 2.5 et 0.1 et représente 1.33 à 0.05 d'anhydride; mais comme les prises de gaz n'ont pas été assez longues (une heure et demie au maximum) elles offrent peu d'intérêt. Je me borne donc à indiquer les quantités d'anhydride qui ont été constatées dans la dissolution d'iode et qui sont toujours rapportées à 100 volumes d'acide sulfureux existant dans les gaz.

|    |   |           |          |
|----|---|-----------|----------|
| 1  | — | anhydride | 0.00 0/0 |
| 2  | — | Id.       | 0.00 0/0 |
| 3  | — | Id.       | 0.10 0/0 |
| 4  | — | Id.       | 1.60 0/0 |
| 5  | — | Id.       | 4.00 0/0 |
| 6  | — | Id.       | 4.40 0/0 |
| 7  | — | Id.       | 7.10 0/0 |
| 8  | — | Id.       | 0.80 0/0 |
| 9  | — | Id.       | 3.50 0/0 |
| 10 | — | Id.       | 7.30 0/0 |
| 11 | — | Id.       | 4.60 0/0 |
| 12 | — | Id.       | 0.80 0/0 |
| 13 | — | Id.       | 5.30 0/0 |

Ainsi il est bien établi, par ces expériences, que le déficit d'oxygène constaté dans les analyses doit être attribué, surtout, à la formation d'anhydride dans les fours à pyrite; lorsque le déficit est trop considérable pour être expliqué par cette formation, l'analyse laisse à désirer, ou le gaz a été recueilli dans de mauvaises conditions, de durée ou autres.

Je me suis étendu sur cette question, parce que je sais que dans plusieurs fabriques d'acide sulfurique (au nombre de quatre à ma connaissance) on trouve constamment, comme je l'avais trouvé moi-même avant que j'eusse perfectionné mes moyens d'analyses, un déficit d'oxygène beaucoup plus considérable et absolument anormal. Mes essais prouvent qu'il est très rare de rencontrer dans les gaz de la combustion des pyrites une quantité d'anhydride dépassant 8 à 9 0/0 de l'acide sulfureux et que cette quantité tombe quelquefois à zéro. En général, la quantité d'anhydride formé, ou plutôt, le déficit d'oxygène observé est d'autant plus grand que les gaz sont moins riches en acide sulfureux.

C'est du moins ce qui résulte des analyses qui m'ont été communiquées comme de celles que j'ai faites moi-même.

Si, comme je le pense, les gaz de la combustion de la pyrite renferment, en général, une quantité d'anhydride aussi considérable que celle qui est accusée par les expériences précédentes, on doit retrouver cet anhydride condensé dans l'acide sulfurique qui s'écoule du glover et pouvoir le doser.

C'est une question dont je m'occuperai dans une prochaine communication.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur l'éther propylidénodipropylique ; par M. B. SCHUDEL (1).**

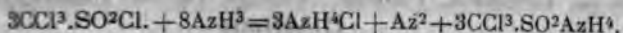
L'éther propylidénodipropylique, ou acétal propylique, se produit à l'état de traces dans l'oxydation ménagée de l'alcool propylique normal ; on peut l'obtenir en quantités notables par le procédé suivant. On chauffe pendant 20 heures à 100° en tubes scellés un mélange d'aldéhyde propionique (150 p.) d'alcool propylique (300 p.) et d'acide acétique (75 p.) ; puis on distille le produit : il passe jusqu'à 110° un mélange d'aldéhyde, d'alcool, et d'acide inattaqués, ainsi que de l'acétate de propyle ; le résidu de la distillation est alors chauffé au réfrigérant ascendant avec une lessive de potasse, puis lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium et distillé. On obtient finalement un liquide huileux, ayant pour formule  $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}(\text{OC}^2\text{H}^7)^2$ , pour densité à 0° 0,8495 et pour point d'ébullition 163-164° (non corr.) ; (165°, 6 sous 747<sup>mm</sup> avec corrections).

Chauffé à 180° en tube scellé avec de l'anhydride acétique, ce corps donne un mélange d'acétate de propyle et d'acétate de propylidène  $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$  ; ce dernier produit se forme en très faible quantité et n'a pu être isolé à l'état de pureté. AD. F.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 215.

**Étude sur le chlorure trichlorométhylsulfonique** (note préliminaire);  
par **M. G. Mc GOWAN** (1).

Le chlorure trichlorométhylsulfonique est transformé par l'ammoniaque en trichlorométhylsulfinate d'ammonium; il se dégage en même temps de l'azote, suivant l'équation :



L'aniline fournit au contraire, avec ce chlorure, l'anilide trichloro-méthylsulfonique.

Le chlorure monochlorométhylsulfonique  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{SO}_2\text{Cl}$  se transforme par l'ammoniaque en amide et par l'aniline en anilide.

AD. F.

**Sur l'oxydation du mercure-diéthyle par le permanganate de potassium**; par **M. M. SEIDEL** (2).

Lorsqu'on fait bouillir dans un appareil à reflux du mercure-diéthyle avec une solution concentrée de permanganate de potassium, tant que ce réactif est décoloré, et qu'on traite ensuite le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité blanc, formé de lamelles argentines fusibles à 190°, qui constituent le *chlorure de mercure-éthyle*  $\text{C}^2\text{H}^5.\text{Hg}.\text{Cl}$ . Il est probable que l'oxydation par  $\text{MnO}^4\text{K}$  produit l'hydrate de mercure-éthyle  $\text{C}^2\text{H}^5.\text{Hg}.\text{OH}$ , et que ce dernier se transforme par l'acide chlorhydrique en chlorure.

Le mercure-diméthyle  $\text{Hg}(\text{CH}^3)^2$  fournit, dans les mêmes conditions, le *chlorure de mercure-méthyle*  $\text{CH}^3.\text{Hg}.\text{Cl}$ , lamelles brillantes fusibles à 170°. Enfin, l'auteur s'est assuré que le corps obtenu par Otto et Dreher par l'oxydation du mercure-diphényle au moyen du permanganate de potassium, et précipitation par  $\text{HCl}$ , n'est autre que le chlorure de mercure-phényle  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Hg}.\text{Cl}$ .

AD. F.

**Sur l'acide rubéanhydrique**; par **M. R. WOLLNER** (3).

Lorsqu'on dirige simultanément dans de l'alcool des courants de cyanogène et d'acide sulfhydrique secs, le liquide se colore en jaune puis laisse déposer des cristaux rouges d'acide rubéanhydrique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{S}^2$ . Ce corps est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool; il se dissout dans les

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 29, p. 138.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 29, p. 134.

(3) *Journal für praktische Chemie* (3), t. 29, p. 129.



alcalis et peut être précipité de ces solutions alcalines par l'addition d'un acide.

On peut également obtenir ce corps par l'action du cyanogène sur une solution alcoolique de sulphydrate de sodium, et précipitation du produit par l'acide chlorhydrique. D'après ce dernier mode de formation, l'auteur envisage l'acide rubéanhydrique

comme ayant la constitution 
$$\begin{array}{c} \text{C}(\text{AzH})\text{SH} \\ | \\ \text{C}(\text{AzH})\text{SH} \end{array}$$

Chauffé à 150° en tube scellé avec une solution méthylque d'iodure de méthyle, l'acide rubéanhydrique donne de l'iodure de triméthylsulfine et de l'oxamide.

L'iodure de triméthylsulfine prend également naissance par l'action de l'iodure de méthyle à 130° sur la thiobenzamide : il se forme en même temps du benzoate de méthyle. AD. F.

**Action de l'hydrate cuivrique sur quelques sucres ;**  
par MM. J. HABERMANN et M. MONIG (1).

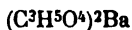
Les auteurs ont précédemment (t. 38, p. 620) étudié l'action oxydante de l'hydrate cuivrique, en solutions neutres ou alcalines, sur la glucose, la lévulose et le sucre interverti : ils ont étendu cette réaction à d'autres sucres et obtenu les résultats suivants :

*Galactose.* — Elle fournit les mêmes produits, qu'on opère en solution neutre ou en solution alcaline ; la réaction est seulement plus rapide dans ce dernier cas : on obtient les acides carbonique, formique, glycolique, lactique, enfin un acide (ou un mélange d'acides) non volatil avec la vapeur d'eau, donnant un sel de calcium amorphe et insoluble dans l'alcool.

*Sucre de lait.* — Il fournit les mêmes produits que la galactose.

*Maltose.* — Elle donne les mêmes produits que la glucose.

*Sorbine.* — Elle fournit beaucoup d'acides carbonique et formique ; des traces d'une matière brune, soluble dans l'éther, qui n'est que partiellement saturée par les carbonates, mais qu'on n'a pu purifier faute de matière ; enfin un acide de formule  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4$ , insoluble dans l'éther, dont le sel de baryum forme un magma d'aiguilles incolores ayant pour formule



*Mannite et dulcite.* — Ces deux sucres ne sont pas altérés par les solutions d'hydrate cuivrique. AD. F.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 206.

se séparent en deux couches : l'une, huileuse, est un mélange de l'aldéhyde employée avec des produits complexes dus à l'action de l'acide chlorhydrique formé; l'autre, aqueuse, renferme l'acide phosphoré qu'on peut isoler à l'état de pureté en évaporant la solution à sec et en faisant recristalliser le résidu alcool.

Les acides ainsi obtenus sont stables; ils sont solubles dans l'eau, dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther; insolubles dans la benzine; ils forment avec la potasse des barytes des sels cristallisés; ils fonctionnent comme acides.

L'acide obtenu au moyen de l'aldéhyde isobutylique a pour la formule  $C^3H^{11}PO^4$  et fond à 168-169°; celui qui dérive de l'aldéhyde isovalérique fond à 183-184° et a pour composition



l'on prépare avec l'aldéhyde propionique fond à 158-160°. L'aldéhyde benzoïque fournit également un acide cristallisé. L'aldéhyde acétique donne avec le trichlorure de phosphore une réaction extrêmement violente et le produit se carbonne complètement.

AD. F.

Sur les aldéhydes diatomiques par l'action de la potasse alcoolique sur un mélange d'aldéhydes (note préliminaire); par M. W. R. (2).

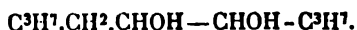
Il est à noter que la potasse alcoolique transforme l'aldéhyde isobu-

C'est par ce procédé que l'auteur a préparé les composés suivants.

*Glycol méthyl-isopropyl-éthylénique*  $\text{CH}_3\text{.CHOH-CHOH.C}_3\text{H}_7$ .

— Obtenu au moyen de l'aldéhyde acétique et de l'aldéhyde isobutylique; ce corps est un liquide bouillant à 204-208°, doué d'une odeur faible et agréable; il cristallise vers 0°.

*Glycol isobutyl-isopropyl-éthylénique*,



Longues aiguilles fusibles à 80-81°, préparées à l'aide des aldéhydes isobutylique et isovalérique.

*Glycol phényl-isopropyl-éthylénique*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHOH-CHOH.C}_3\text{H}_7$ .

— Cristaux solubles dans la benzine, fusibles à 81-82°; on obtient ce corps au moyen des aldéhydes benzoïque et isobutylique.

AD. F.

Sur le produit d'addition de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde  $\alpha$ -dichlorocrotonique; par H. K. NATTERER (1).

L'auteur a précédemment annoncé (t. 40, p. 467) que l'aldéhyde  $\alpha$ -dichlorocrotonique fixe à froid une molécule d'acide chlorhydrique pour se convertir en aldéhyde trichlorobutyrique; il a repris l'étude de ce composé et cherché à établir sa constitution.

Lorsqu'on soumet cette aldéhyde à l'ébullition avec de l'eau en présence du carbonate de baryum, pendant 30 heures, elle se convertit en un corps de formule  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Pour isoler ce produit, on filtre le liquide, on le concentre, on le lave à l'éther, qui enlève des traces d'un composé chloré, on élimine le chlorure de baryum en solution au moyen du sulfate d'argent, on filtre de nouveau et on abandonne dans le vide. On obtient, finalement, une masse vitreuse, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool absolu; la solution aqueuse réduit à chaud la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale d'argent; elle ne fermente pas par la levure de bière; elle précipite par l'acétate de plomb et dissout abondamment la chaux, surtout à froid. Traité par l'amalgame de sodium en solution alcaline, ce corps ne paraît pas donner de produit de réduction, mais bien un mélange d'un acide et d'un corps neutre. Suivant l'auteur, sa constitution serait  $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CO-CHO}$ ; on en déduirait pour l'aldéhyde trichlorobutyrique la formule  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-CHO}$ .

L'auteur a essayé de réduire l'acide trichlorobutyrique, qui

(1) *Monatshfte für Chemie*, t. 5, p. 251.



é par une solution aqueuse d'hydroxylamine, suivant la méthode générale de V. Meyer, l'acide trichlorobutyrique ne fait ni de décomposition ni à froid ni à chaud et ne se transforme, dans aucun cas, en dérivé azoté.

Qu'on abandonne à elle-même une solution d'acide trichlorobutyrique exactement neutralisée par du carbonate de sodium, on constate qu'elle prend à la longue une forte réaction acide, en même temps que le tiers du chlore de l'acide est passé à l'état de chlorure de sodium. Si l'on remplace dans cette expérience le carbonate de sodium par du carbonate d'argent, il se forme très abondamment du chlorure d'argent; la solution filtrée à ce moment et mise à l'éther un liquide huileux, insoluble dans la soude, mais soluble dans l'eau de baryte bouillante, distillant vers 100°, partiellement cristallisable, et qui, d'après un dosage élémentaire, pourrait être une *dichlorobutyrolactone*; ce composé n'a pu être isolé à l'état de pureté faute de matière.

En chauffant à l'ébullition pendant quatre jours un mélange de trichlorobutyrique avec 100 fois son poids d'eau, on parvient à lui enlever tout son chlore à l'état d'acide chlorhydrique; l'acide est saturé par l'oxydure de cuivre, filtré, traité par  $\text{H}_2\text{S}$  concentré au bain-marie dans le vide; on obtient, finalement, une masse vitreuse, exempte de chlore, fortement acide et qui, chauffée à chaud, la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. Ce corps donne par l'eau de baryte un précipité flocon-

ceptible d'analyse. On y trouvera des tables indiquant la densité et l'indice de réfraction de solutions aqueuses de glycérine, de concentration variant entre 50 et 100 0/0, à la température de 17°,5.

AD. F.

**Sur la condensation des aldéhydes aromatiques avec les phénols;**  
par M. W. TRZCINSKI (1).

L'auteur a repris l'étude du mode de condensation des aldéhydes aromatiques avec les phénols et a obtenu quelques faits nouveaux qui doivent contribuer à éclairer la question. Il a fait agir l'aldéhyde paroxybenzoïque sur le  $\beta$ -naphтол.

5 parties d'aldéhyde paroxybenzoïque, mélangées à 12 parties de  $\beta$ -naphтол, sont additionnées de 50 grammes d'acide sulfurique concentré; le mélange s'échauffe, devient violet foncé, puis rouge; on le chauffe pendant 2 ou 3 heures au bain-marie. Il se dégage une faible quantité d'acide sulfureux, et la masse traitée par l'eau laisse déposer des flocons jaunes, confusément cristallins, d'un acide qu'on transforme, par ébullition avec du carbonate de calcium, en sel de calcium très soluble dans l'eau chaude; après plusieurs cristallisations, ce sel est décomposé par l'acide chlorhydrique qui se combine avec l'acide mis en liberté; l'acide chlorhydrique est chassé à 120-130°.

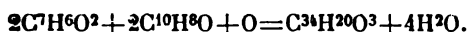
L'acide ainsi obtenu, que l'auteur nomme *mélinoïne-trisulfonique*,  $C^{10}H^7O^3(SO^3H)^3$ , est insoluble dans l'alcool absolu, assez soluble dans l'eau, il se dissout avec une belle fluorescence verte dans l'acide sulfurique ou azotique concentré; l'ébullition avec ce dernier ne l'altère pas. Réduit par la poudre de zinc en solution alcaline, il fournit un produit de réduction que l'acide chlorhydrique précipite à l'état de beaux prismes, d'un rouge brun, s'oxydant rapidement à l'air.

L'acide mélinoïne-trisulfonique est un acide fort, que l'acide acétique étendu ne sépare pas de ses sels. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. L'auteur a étudié les sels de potassium, calcium, baryum, ammonium. Tous cristallisent en fines aiguilles.

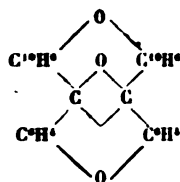
L'acide mélinoïne-trisulfonique peut également être obtenu par l'action de l'essence d'amandes amères sur le  $\beta$ -naphтол, 1 partie d'aldéhyde benzoïque et 2 parties de  $\beta$ -naphтол sont dissoutes à chaud dans 1 partie d'alcool et additionnées peu à peu de 0,6 par-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 2835.

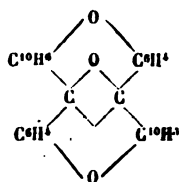
l'abstraction faite des groupes sulfoniques, la préparation de  
de méli-noïne-trisulfonique par l'aldéhyde paroxybenzoïque  
β-naphtol a lieu suivant la réaction :



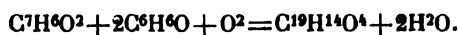
l'auteur attribue à la méli-noïne, l'une des formules de consti-  
on :



ou



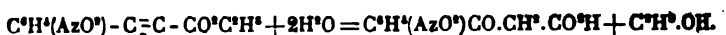
n faisant agir l'aldéhyde salicylique sur le phénol, l'auteur a  
au une matière colorante déjà préparée par Liebermann. On  
nge 2,5 parties d'aldéhyde salicylique avec 1 partie de phé-  
et on chauffe au bain-marie avec 1 partie d'acide sulfurique  
adu de son tiers d'acide acétique cristallisable). On pulvérise le  
luit obtenu, on le lave à l'eau bouillante, on le dissout dans la  
le et on le précipite par l'acide chlorhydrique. Ce corps  
nd à la formule  $C_{19}H_{14}O^4$  et se produit suivant la réaction :



l'auteur lui donne le nom d'*oxyaurine*.

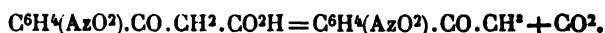
A. FB.

late d'éthyle, traité par l'acide sulfurique, fournit l'acide *paranitrobenzoylacétique*, suivant la réaction :



Le meilleur procédé pour obtenir cet acide consiste à dissoudre le paranitrophénylpropiolate d'éthyle dans 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et à chauffer à 85°, jusqu'à ce qu'une portion de la masse se dissolve sans résidu dans la soude étendue. Le liquide est alors versé sur de la glace, et le produit de la réaction se sépare à l'état d'une masse blanche amorphe, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans la benzine. On obtient ainsi des aiguilles jaunâtres qui fondent à 135° en perdant de l'acide carbonique.

Cet acide est très soluble dans la benzine, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, peu soluble dans la ligroïne. Sa solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une belle coloration violette, un peu plus rouge que celle qu'on obtient avec l'acide benzoylacétique. Chauffé seul ou avec de l'acide sulfurique étendu, il se décompose en paranitro-acétophénone et acide carbonique, suivant la réaction :



L'acide paranitrobenzoylacétique se dissout dans les alcalis en fournissant des sels cristallisables; le sel de cuivre détone à 170°.

*Paranitrobenzoylacétate d'éthyle.* — Pour préparer cet éther, on sature par l'acide chlorhydrique une solution de l'acide dans un excès d'alcool absolu. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 10°. Au bout de 2 ou 3 heures, on verse le tout sur de la glace: il se précipite une huile jaunâtre, qu'on épuise par l'éther; on obtient ainsi un mélange de paranitro-acétophénone et de paranitrobenzoylacétate d'éthyle. Après dissolution dans la benzine, on précipite la paranitro-acétophénone par la ligroïne. On a alors, par évaporation, une masse jaune cristalline de paranitrobenzoylacétate d'éthyle, qui cristallise dans la benzine en aiguilles presque incolores, fusibles à 49-50°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, moins solubles dans la ligroïne.

*Nitrosoparanitrobenzoylacétate d'éthyle,*



Ce corps se prépare en saturant par l'acide azoteux une dissolu-

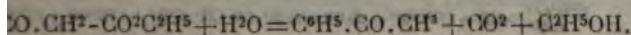
corps précédent dans l'éther anhydre. Par évaporation, il reste une masse qui, purifiée par cristallisation dans le benzène, se présente à l'état de longues aiguilles presque incolores à 220°.

A. FB.

Sur l'acide benzoylacétique : par MM. Ad. BAEYER  
et W.-H. PERKIN (jun.) (1).

Les auteurs ont déjà annoncé (t. 36, p. 477) que l'éther propiolique, traité par l'acide sulfurique concentré, se transforme en éther benzoylacétique. Le meilleur procédé de préparation consiste à faire tomber goutte à goutte 100 grammes d'éther propiolique dans 2 ou 3 kilogrammes d'acide sulfurique à 0°, en ayant soin d'agiter constamment et de ne pas laisser la température s'élever au-dessus de 3°. On abandonne la solution pendant 2 ou 3 heures, puis on le verse sur de la glace pilée et on l'émulsionne par l'éther le liquide trouble obtenu. La solution est lavée au carbonate de sodium et séchée sur le chlorure de potassium. Par l'évaporation de l'éther, il reste une huile que l'on peut purifier par un nouvel épuisement à l'éther, puis lavée à la soude étendue, et l'avoir acidifiée.

L'éther benzoylacétique est une huile douce d'une odeur qui rappelle l'éther acéto-acétique, ne se solidifiant pas à 0°. Chauffé rapidement, il distille sans décomposition à 265-270°. Bouilli avec l'eau, ou mieux avec de l'acide sulfurique étendu, il se transforme suivant l'équation :



Si, au lieu de l'éther acétoacétique, un atome d'hydrogène du  $\text{CH}^2$  peut être remplacé par un atome de sodium, on obtient l'éther monosodobenzoylacétique, qui cristallise dans le benzène en aiguilles soyeuses, brunissant rapidement à l'air.

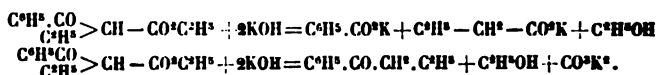
*Benzoylacétique*,  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$ . — Pour préparer l'acide, on abandonne à elle-même pendant 24 heures une solution d'éther benzoylacétique dans la soude étendue. On filtre, on lave à l'eau à 0° et on acidifie avec précaution par l'acide sulfurique. On enlève au liquide un corps qui se prend dans le vide sous forme de cristaux incolores, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau. Cet acide fond à 85-90° en se décomposant.



Sa solution alcoolique étendue se colore en beau violet par le chlorure ferrique.

*Acide éthylbenzoylacétique*  $\frac{\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO}}{\text{C}^2\text{H}_5} \searrow \text{CH CO}^2\text{H}$ . — A une solution refroidie de 1<sup>re</sup>, 2 de sodium dans l'alcool absolu on ajoute 10 grammes d'éther benzoylacétique, et on chauffe le tout au bain-marie avec 10 grammes d'iodure d'éthyle, jusqu'à ce qu'une portion de la masse, étendue d'eau, n'ait plus de réaction alcaline. On étend alors d'eau, on épuise par l'éther, et on obtient l'éther éthylbenzoylacétique à l'état d'huile brune. Cet éther est abandonné pendant plusieurs jours avec de la potasse alcoolique; lorsqu'une portion de la masse ne se trouble plus par l'eau, on sépare l'éther non saponifié, on acidifie le liquide restant au moyen de l'acide sulfurique étendu et on épuise par l'éther, qui enlève l'acide éthylbenzoylacétique. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Cet acide fond à 112-115°, en se décomposant légèrement; par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, il se décompose avec dégagement d'acide carbonique.

L'éther éthylbenzoylacétique chauffé avec la potasse alcoolique, donne lieu, comme l'éther acéto-acétique à deux séries de réactions, suivant que la potasse est concentrée ou étendue. Dans le premier cas on obtient surtout des acides; dans le second, la propylphénylacétone déjà connue (t. 37, p. 4) suivant les équations :



Ce dernier corps est une huile bouillant à 220-222°.

*Acide diéthylbenzoylacétique*  $\frac{\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}}{(\text{C}^2\text{H}_5)_2} \searrow \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ . — L'éther éthylbenzoylacétique, traité par le sodium, puis par l'iodure d'éthyle, fournit l'éther de l'acide diéthylbenzoylacétique à l'état d'huile brune, épaisse, qui, par saponification, donne l'acide libre. C'est une masse cristalline, incolore, fusible à 128-130°.

La saponification de l'éther par la potasse alcoolique étendue fournit la *diéthylacétophénone*, huile incolore, bouillant à 229-231°.

*Acide allylbenzoylacétique*  $\frac{\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}}{\text{CH}^2\text{-CH=CH}^2} \searrow \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ . — Cet acide est un isomère du dérivé carbonique du benzoyltétraméthylène,

3°, de la formule  $C^6H^5.CO.CH^2-CH^2-CH=CH^2$ .

*Le nitrosobenzoylacétique*,  $C^6H^5.CO.CAzOH.CO^2C^2H^5$ . — **Préparer** cet éther, on dissout l'éther benzoylacétique dans soude étendue, en même temps que de l'azotite de sodium, **lifie** par l'acide sulfurique étendu, on rend le liquide alcalin **épète** l'opération un certain nombre de fois. Il se dépose **uilles** qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et qui **t** à 121-122°.

éther, laissé quelque temps en solution dans la soude, se **orme** en un composé de la formule  $C^6H^5.CO.CH(OH).CO^2H$ , **oluble** dans l'eau chaude et cristallisant par refroidisse-  
ment petits prismes.

*Le dibenzoylacétique*  $(C^6H^5.CO)^2 = CH.CO^2H$ . — Lors-  
fait agir du chlorure de benzoyle sur l'éther sodobenzoyla-  
e en suspension dans l'éther, il se sépare immédiatement  
orure de sodium, et, après distillation de l'éther, il reste  
uile épaisse, l'éther dibenzoylacétique. La saponification  
corps fournit l'acide correspondant, qui cristallise en fines  
les fusibles à 109°.

*enzoylméthane*  $(C^6H^5.CO)^2.CH^2$ . — Ce corps s'obtient en  
tant l'acide dibenzoylacétique avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il  
in abondant dégagement d'acide carbonique. Le produit de  
ction, lavé au carbonate de sodium et à l'eau, cristallise  
l'alcool méthylique en grandes lames rhombiques, fusibles  
, distillant sans décomposition à 200°. On peut également

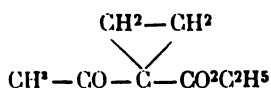
de triphénylméthane, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 224-225°, sublimables sans décomposition appréciable.

A. F. B.

**Action du bromure d'éthylène sur l'éther acéto-acétique et sur l'éther benzoylacétique ; par H. W.-H. PERKIN (Jnn.) (1).**

*Action du bromure d'éthylène sur l'éther acéto-acétique.* — 26 grammes d'éther acéto-acétique refroidi étant additionnés de 5 grammes de sodium dissous dans l'alcool absolu, sont chauffés pendant 8 heures au bain-marie avec 38 grammes de bromure d'éthylène. Après séparation du bromure de sodium et distillation de l'alcool, il reste une huile qu'on chauffe pendant 10 à 12 heures, à 100°, avec 5 grammes de sodium dissous dans l'alcool absolu. On distille l'alcool, on traite le résidu par l'eau, et l'huile qui se sépare, épuisée par l'éther, séchée sur le carbonate de potassium, est soumise au fractionnement.

A 197-200°, il passe un corps qui répond à la formule



d'un éther de l'acide acétyltriméthylène-carbonique. C'est une huile incolore, à odeur faible, bouillant à 193-195°.

Pour obtenir l'acide correspondant à cet éther, on le laisse pendant plusieurs jours en contact avec de la potasse alcoolique assez concentrée. Le liquide est ensuite étendu d'eau, lavé à l'éther, acidifié par l'acide sulfurique. On épuise alors par l'éther, qui enlève une huile qu'on abandonne dans le vide sec. Chauffé seul ou avec de l'acide sulfurique étendu, cet acide perd de l'acide carbonique et semble donner, entre autres produits de décomposition de l'acétyltriméthylène.

*Action du bromure d'éthylène sur l'éther benzoylacétique.* — On procède comme pour le composé décrit plus haut. Les proportions sont : 2<sup>gr</sup>,5 de sodium, 20 grammes d'éther benzoylacétique, 20 grammes de bromure d'éthylène ; on chauffe pendant 6 heures à 100°, et pendant 8 à 10 heures en faisant agir le sodium dissous dans l'alcool sur l'huile obtenue. L'éther, qu'on ne peut obtenir parfaitement pur, est saponifié par contact avec la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 2136.

potasse; on procède d'ailleurs comme pour la préparation de l'acide précédent.

L'acide *benzoyltriméthylène-carbonique* ainsi préparé cristallise dans le système monoclinique. Il fond à 148-149° en perdant de l'acide carbonique; il est très soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Son sel d'argent est un précipité floconneux qui, chauffé avec un excès d'iodure d'éthyle, fournit l'éther pur, huile presque incolore bouillant à 280-283°.

L'acide benzoyltriméthylène-carbonique, chauffé au bain d'huile à 200°, se décompose en donnant surtout du *benzoyltriméthylène*,  $C^6H^5-CO-CH$

$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}$ , qui, après plusieurs fractionnements, bout à 239-240°,5.

A. F. B.

#### Sur un nouveau groupe de bases organiques;

par M. O. WIDMANN (1).

Lorsqu'on traite à froid l'acide amido-oxypropylbenzoïque par l'anhydride acétique, on obtient l'acide acétamido-oxypropylbenzoïque; mais si l'on fait bouillir pendant quelques minutes, on obtient un corps qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente à l'état de rhomboédres, insolubles dans l'eau, fusibles à 218°, répondant à la formule  $C^{12}H^{13}AzO^3$ ; le chlorhydrate de ce corps est très soluble dans l'eau.

Ce composé peut être également obtenu par l'action, à chaud, de l'acide chlorhydrique sur l'acide acétamido-oxypropylbenzoïque, ainsi que sur son isomère, l'acide acétamidopropénylbenzoïque. On évapore à sec, on dissout le résidu dans l'eau, et on précipite, par l'acétate de sodium, des aiguilles qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

Ce corps, que l'auteur nomme *acide méthylcumazonique*, se dissout dans les acides étendus en donnant des sels. Par la distillation sèche, ou avec de la chaux, il donne un produit goudronneux, ayant l'odeur de l'indol; par un chauffage ménagé, il se sublime en aiguilles blanches. C'est une base tertiaire. Son chlorhydrate, traité par le nitrite de potassium, fournit l'acide méthylcumazonique libre, inaltéré, fusible à 217°.

Le sulfate acide,  $C^{12}H^{13}AzO^3 \cdot SO^4H^2 + H^2O$ , cristallise en ai-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 2576.

guilles soyeuses très solubles, perdant leur eau de cristallisation de 100 à 140°, se décomposant à 140°.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, par l'évaporation d'une solution chlorhydrique de l'acide méthylcumazonique. Il perd de l'acide chlorhydrique lorsqu'on évapore à sec sa solution aqueuse.

L'auteur a également préparé le *chloroplatinate*

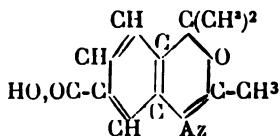


*Réduction de l'acide méthylcumazonique.* — Lorsqu'on traite l'acide méthylcumazonique, en solution dans la soude, par un excès d'amalgame de sodium, et qu'on acidifie la liqueur par l'acide acétique, il se dépose une masse cristalline qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fournit de fines aiguilles fusibles à 246°, très peu solubles dans l'éther et l'alcool, se sublimant lorsqu'on les chauffe avec précaution. Ce corps répond à la formule  $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$ , qui est aussi celle de l'acide *acétamidocuminique*  $\text{C}^6\text{H}^3 - \text{C}^3\text{H}^7 - \text{AzHCOCH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$ ; ces deux composés sont, en effet, identiques, comme le prouve l'expérience suivante :

L'acide nitrocuminique, réduit par le sulfate ferreux et l'ammoniaque, fournit l'acide méta-amidocuminique, déjà obtenu par Fileti et Paterno, lequel, chauffé avec de l'anhydride acétique, donne l'acide acétamidocuminique, ayant des propriétés identiques à celles du corps décrit plus haut.

L'acide méthylcumazonique, même traité par un excès de potasse alcoolique, ne perd pas de groupe acétyle comme l'acide acétamidopropénylbenzoïque, qui, dissous dans l'acide chlorhydrique et chauffé au bain-marie jusqu'à siccité, se transforme en acide amidopropénylbenzoïque et acide acétique.

Se fondant sur ces différentes propriétés de l'acide méthylcumazonique (ainsi nommé parce qu'on peut l'obtenir en partant de l'acide cuminique), l'auteur lui attribue la formule de constitution :



*Acide éthylcumazonique.* — Cet acide se prépare en chauffant pendant quelques minutes l'acide amido-oxypropylbenzoïque avec

lyse, à 100-120°, sur l'acide amino-oxypropylbenzoïque.  
 Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, le pro-  
 duit de la réaction traité par l'alcool bouillant, fournit une  
 masse blanche qu'on lave à l'alcool froid, et qu'on fait bouillir  
 dans une grande quantité d'eau. Lorsqu'on fait cristalliser dans  
 l'eau le produit ainsi purifié, on obtient de beaux cristaux fusi-  
 bles à 218-220°, se décomposant au-dessus de leur point de  
 fusion, avec un abondant dégagement de gaz, et répondant à la  
 formule  $2C^{17}H^{16}AzO^3 + C^3H^6O = C^{36}H^{38}Az^2O^7$ . — On obtient  
 le produit libre fusible à 219-220° en évitant de le purifier par l'al-  
 cool et préparant d'abord son sulfate, qu'on décompose par  
 le carbonate de sodium.

Le sulfate contient  $2H^2O$ .

A. F. B.

**Sur des réducteurs sur l'acide orthonitro-oxyphénylacétique ;**  
 par M. AL. THATE (1).

**Acide orthonitro-oxyphénylacétique**  $C^6H^4O(AzO^2)CH^3.CO^2H$ .  
 L'auteur propose de substituer au procédé de préparation in-  
 téressant par Fritzsche (t. 34, p. 268) la méthode suivante : Un  
 mélange en proportions moléculaires d'orthonitrophénate de  
 sodium et de monochloracétate de sodium est dissous dans le  
 plus d'eau possible et chauffé à 100° dans un appareil à reflux  
 jusqu'à ce que la masse, d'abord colorée en rouge vineux, soit  
 devenue jaune. On laisse alors refroidir, on filtre pour éliminer  
 le trophénol formé dans la réaction, on précipite par HCl et on  
 recristallise dans l'eau acidulée.

tique  $O < \begin{matrix} \text{Az.C}^6\text{H}^4\text{O.CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{Az.C}^6\text{H}^4\text{O.CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$  ; l'acide azo-ortho-oxyphénylacé-  
 tique  $\begin{matrix} \text{Az.C}^6\text{H}^4\text{O.CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{Az.C}^6\text{H}^4\text{O.CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$  ; l'acide hydrazo-ortho-oxyphénylacé-  
 tique  $\begin{matrix} \text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{O.CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{O.CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$  , et l'acide amido-ortho-oxyphényl-  
 acétique  $\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4\text{O.CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$ .

*Acide azoxy-ortho-oxyphénylacétique.*  $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^7$ . — On chauffe à 50-60° un mélange de 18,6 parties d'acide orthonitro-oxyphénylacétique, 5 parties  $\text{CO}^2\text{Na}^2$ , et 140 parties  $\text{H}^2\text{O}$ , puis on y ajoute par petites portions 160 à 170 parties d'amalgame de sodium à 4 0/0 : le produit, d'abord jaune, prend une coloration rouge ; on décante le liquide et on laisse refroidir ; il se dépose un magma cristallin qui est essoré et décomposé par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un mélange d'acides azoxy-ortho-oxyphénylacétique et azo-ortho-oxyphénylacétique : pour les séparer on traite ce mélange en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique ; le mélange des deux éthers qui se dépose est traité par l'alcool : l'éther azo-ortho-oxyphénylacétique se dissout, tandis que l'éther azoxy-ortho-oxyphénylacétique est insoluble ; il ne reste plus qu'à saponifier ce dernier par la potasse et à décomposer par l'acide chlorhydrique le sel de potassium ainsi obtenu.

L'acide azoxy-ortho-oxyphénylacétique cristallise dans l'eau ou dans l'alcool faible en prismes ou en scalénoèdres d'un jaune de soufre, contenant 1 1/2  $\text{H}^2\text{O}$  ; il se déshydrate à 120-130° en devenant blanc, et fond à 186-187° ; il est insoluble dans l'éther et la benzine, soluble en jaune dans l'eau, l'alcool, les alcalis, les acides chlorhydrique et acétique, soluble en rouge dans les acides sulfurique et nitrique.

Le sel ammoniacal  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^7(\text{AzH}^4)^2$  forme des lamelles d'un jaune clair, insolubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans l'eau.

Le sel neutre d'argent  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$  se présente en petits cristaux clinorhombiques solubles dans l'eau et dans l'alcool ; le sel acide  $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{O}^7\text{Ag}$ , obtenu en concentrant fortement les eaux mères du précédent, forme de petits cristaux d'un jaune de soufre.

Le sel de baryum  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^7\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$  est une poudre cris-

acide acétique. Pour obtenir l'acide absolument pur, il con-  
vient de le transformer en son sel d'argent, qui est insoluble  
dans l'eau bouillante, et de décomposer ce sel par l'acide chlor-  
hydrique.

L'acide azo-ortho-oxyphténylacétique cristallise dans l'eau et  
l'alcool faible en aiguilles orangées soyeuses, renfermant  
une molécule d'eau et possédant la double réfraction. Il perd son eau de cris-  
tallisation à 110° en prenant une couleur rouge brique, fond à  
157-158° et se solidifie par le refroidissement à 157-158°. Il se dissout  
facilement dans l'eau, l'alcool, l'éther, les alcalis et les acides.

Le sel de potassium  $C^{16}H^{12}Az^2O^6K^2 + 3H^2O$  forme des lamelles  
blanches, qui deviennent anhydres à 150° en prenant une couleur

jaune. Le sel de sodium  $C^{16}H^{12}Az^2O^6Na^2 + 3H^2O$  est plus jaunâtre que  
celui de potassium.

Le sel d'argent  $C^{16}H^{12}Az^2O^6Ag^2 + 3H^2O$  est une poudre  
blanche, rouge cinabre; il se dissout dans l'ammoniaque, et ne se  
déshydrate qu'à 150-160° en se décomposant.

Le sel de baryum  $C^{16}H^{12}Az^2O^6Ba + 2H^2O$  forme des prismes  
jaunes rougeâtres, peu solubles dans l'eau froide et dans  
l'alcool faible.

Le sel de calcium  $C^{16}H^{12}Az^2O^6Ca + 3H^2O$  cristallise en ai-  
guilles rouges solubles dans l'eau et l'alcool faible.

L'éther éthylique  $C^{16}H^{12}Az^2O^6(C^2H^5)^2$ , incristallisable quand



phénylacétique; de le dissoudre dans l'ammoniaque alcoolique, de saturer la solution par  $H^2S$  et d'abandonner le tout dans un vase fermé: il se dépose bientôt un mélange de soufre et d'hydrazo-ortho-oxyphénylacétate d'ammonium; ce sel est purifié par cristallisation dans l'alcool et transformé en sel de potassium par l'action de la potasse diluée.

Le sel de potassium  $C^{16}H^{14}Az^2O^6K^2 + 3H^2O$  se présente en rhomboédres d'un jaune clair, doués de la double réfraction, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; il perd son eau de cristallisation à  $145^\circ$ .

Le sel de baryum  $C^{16}H^{14}Az^2O^6Ba + 2H^2O$  est une poudre d'un jaune clair, qui devient anhydre en se décomposant à  $130-140^\circ$ .

L'acide lui-même est très instable: on peut le précipiter de ses sels par l'acide acétique; il se décompose sans fondre à  $225-227^\circ$ ; il se transforme spontanément en acide azo-ortho-oxyphénylacétique.

*Acide ortho-amido-oxyphénylacétique*  $C^8H^9AzO^3$ . — Il ne paraît pas pouvoir exister à l'état de liberté; dès qu'on cherche à l'isoler, il perd  $H^2O$  et se convertit en anhydride  $C^8H^7AzO^3$ . Cet anhydride est un produit accessoire de la préparation de l'acide azo-ortho-oxyphénylacétique: les eaux mères d'où on a séparé l'azo-ortho-oxyphénylacétate de sodium sont acidulées par  $HCl$  et évaporées à sec au bain-marie; le résidu est repris par l'alcool absolu bouillant, qui laisse déposer l'anhydride en prismes courts et incolores, fusibles à  $166-167^\circ$ , solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine: il se sublime déjà à  $110^\circ$ .

#### RÉDUCTION EN SOLUTION ACIDE.

Lorsqu'on réduit l'acide ortho-nitro-oxyphénylacétique par la limaille de fer et l'acide acétique, on obtient de l'anhydride ortho-amido-oxyphénylacétique; si l'on emploie le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient de l'anhydride monochloro-ortho-amido-oxyphénylacétique.

Pour préparer l'anhydride amido-oxyphénylacétique  $C^8H^7AzO^3$  on chauffe l'acide nitro avec de la limaille de fer et de l'acide acétique à 25 0/0 au bain-marie pendant plusieurs heures, puis on filtre, on évapore à sec et on reprend par l'alcool. Ce corps a été décrit plus haut. Il donne, par les alcalis, les sels de l'acide correspondant.

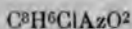
*L'ortho-amido-oxyphénylacétate de potassium*  $C^8H^8AzO^3K$

forme des prismes blancs, soyeux, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther.

Le *sel de plomb*  $(C^8H^8AzO^3)^2Pb$  cristallise en aiguilles blanches, solubles dans les acides acétique et nitrique.

Le *sel d'argent*  $C^8H^8AzO^3Ag$  est soluble dans l'alcool chaud; il est très instable.

*Anhydride monochloro-ortho-amido-oxyphénylacétique*



— On chauffe au bain-marie un mélange d'acide orthonitro-oxyphénylacétique, de chlorure d'étain et d'acide chlorhydrique : l'anhydride chloré se dépose bientôt en fines aiguilles blanches et soyeuses fusibles à 196-197°, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, l'éther et la benzine, assez solubles dans l'alcool fort : il commence à se sublimer à 130°. Traité par les alcalis, il donne les sels de l'acide correspondant.

Le *sel de potassium*  $C^8H^7ClAzO^3K$  cristallise en aiguilles blanches et soyeuses, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Il en est de même du *sel de sodium*  $C^8H^7ClAzO^3Na$ .

Le *sel d'argent*  $C^8H^7ClAzO^3Ag$  est un précipité cristallin, très altérable à la lumière : il possède la double réfraction.

Le *sel de plomb*  $(C^8H^7ClAzO^3)^2Pb$  est une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. AD. F.

#### Sur l'huile éthérée de *thuiā occidentalis* ;

par M. E. JAHNS (1).

L'huile de *thuiā* est un liquide jaune verdâtre clair, à odeur camphrée ; elle possède à 15° une densité de 0,918, un indice de réfraction, 1,46 pour la raie D, et un pouvoir rotatoire  $\alpha_D = -5^\circ,19$ .

Soumis à la distillation fractionnée, ce liquide donne : des traces d'acides formique et acétique, puis à 159-161° un terpène  $C^{10}H^{16}$  ; de 170 à 190° un mélange de corps non séparables par distillation, à 195-197° du thuiol  $C^{10}H^{16}O$  lévogyre ; à 197-199° du thuiol dextrogyre ; au-dessus de 200° des polymères du thuiol.

Le terpène du *thuiā* a une densité de 0,852, un indice de réfraction de 1,465 et un pouvoir rotatoire  $\alpha_D = 36^\circ,7$ .

Les deux thuiols ne diffèrent que par leurs points d'ébullition et leurs pouvoirs rotatoires  $\alpha_D = -8^\circ,28$  et  $\alpha_D = +7^\circ,2$ . Ils ont

(1) *Archiv der Pharmacie*, (3) t. 21 p. 748.

tous deux une densité de 0,924 et un indice de réfraction de 1,452. Ils sont doués d'une odeur et d'une saveur camphrées. Ils dissolvent le sodium avec un vif dégagement d'hydrogène; ils donnent : par l'acide nitrique ( $D = 1,18$ ) de l'acide oxalique et des matières résineuses ; par l'iode, du carvacrol ; par le sulfure de phosphore, du cymène bouillant à 173-175°. AD. F.

**Sur l'oxybase de la cyanométhine  $C^6H^5Az^2O$  :**

par M. R. WOLLNER (1).

E. von Meyer a obtenu (t. 39, p. 675) par l'action de l'acide nitreux sur la cyanométhine  $C^6H^5Az^3$ , une base oxygénée



L'auteur a reconnu qu'on peut préparer cette base oxygénée par l'action de l'acide chlorhydrique à 180° sur la cyanométhine; on opère d'ailleurs exactement comme l'a indiqué von Meyer à propos de la cyanéthine (t. 30, p. 332).

Cette base fournit un nitrate, un oxalate, un chloroplatinate bien cristallisés et très solubles dans l'eau.

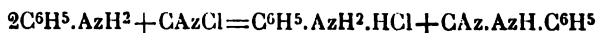
Chauffée avec du perchlorure de phosphore, cette base donne de l'oxychlorure et un liquide huileux, volatil avec la vapeur d'eau, soluble dans l'éther, qui n'a pas fourni à l'analyse de chiffres concordants, mais qui, par analogie avec les dérivés de la cyanéthine, doit, suivant l'auteur, avoir la formule  $C^6H^7ClAz^2$ . Ce corps donne avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisé qui n'a pas été analysé.

Chauffée à 150° avec de l'iodure de méthyle, la base  $C^6H^5Az^2O$  fournit un mélange d'iodures de méthylammoniums qui n'ont pas été séparés les uns des autres. AD. F.

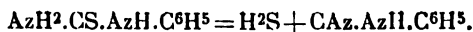
**Sur la préparation de la phénylcyanamide ;**

par M. F. BERGER (2).

On peut préparer la phénylcyanamide, soit en traitant l'aniline par le chlorure de cyanogène,



soit en désulfurant la phénylsulfo-urée,



(1) *Journal für praktische Chemie* (2) t. 29, p. 131.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 217.

La première méthode, outre le danger que présente l'emploi du chlorure de cyanogène, fournit de très mauvais rendements. Le second procédé, au contraire, donne des rendements très satisfaisants. Il convient d'opérer comme il suit : la phénylsulfo-urée est dissoute à la température du bain-marie dans un excès de potasse à 30 0/0, et la solution alcaline traitée par la quantité théorique de sous-acétate de plomb en solution concentrée et chaude.

Après refroidissement, on filtre, et on sature par l'acide acétique en évitant toute élévation de température. La phénylcyanamide se précipite sensiblement pure ; les rendements sont de 75 à 80 0/0 de ceux qu'indique la théorie.

AD. F.

**Sur le dosage de la morphine dans l'opium ;**

par M. von PERGER (1).

Après avoir exposé en détail les méthodes de Godeffroy, Merk, etc., pour le dosage de la morphine dans l'opium, l'auteur propose le procédé suivant.

10-20 grammes d'opium, aussi finement divisé que possible, sont épuisés par 150 à 200 centimètres cubes d'eau additionnés de 15 à 30 grammes de baryte, tant que le liquide d'épuisement donne la réaction de la morphine avec le réactif molybdosulfurique.

Le liquide est alors saturé par  $\text{CO}_2$ , évaporé à sec au bain-marie, et le résidu épuisé complètement par l'alcool absolu et bouillant.

La liqueur alcoolique est à son tour évaporée à sec et le résidu abandonné pendant quelque temps au contact de 15 centimètres cubes d'eau ammoniacale. On filtre, on sèche à  $40^\circ$  la portion insoluble, on l'épuise par le chloroforme exempt d'alcool, et on le dissout dans l'acide chlorhydrique faible ; enfin on précipite par la soude. La morphine brute ainsi obtenue est le plus souvent suffisamment pure. On est cependant quelquefois obligé de la redissoudre dans l'acide acétique, de précipiter quelques impuretés par le ferrocyanure de potassium, et enfin de reprécipiter la morphine par l'ammoniaque, après avoir filtré : la morphine est alors absolument pure.

En terminant, l'auteur donne les résultats comparatifs obtenus dans le dosage de la morphine par les différentes méthodes connues ; il montre que pour un même opium le chiffre obtenu à l'analyse peut varier entre 0,507 et 8,37 0/0 suivant le procédé employé.

AD. F.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2) t. 29, p. 97.

Étude sur la théobromine; par MM. E. SCHMIDT  
et H. PRESSLER (1).

On prépare aisément la théobromine par le procédé suivant : du cacao, privé de matières grasses par expression, est intimement mélangé avec la moitié de son poids de chaux récemment éteinte, et le tout est épuisé par l'alcool à 80 0/0 bouillant : il suffit de concentrer le liquide alcoolique pour obtenir la théobromine en cristaux présentant la composition  $C^7H^8Az^4O^2$ ; ce corps se sublime sans fondre vers  $290^\circ$ .

Le bromhydrate  $C^7H^8Az^4O^2.HBr + H^2O$  forme des tables transparentes qui perdent à  $100^\circ$  leur eau de cristallisation et une partie de leur acide bromhydrique.

Le chlorhydrate  $C^7H^8Az^4O^2.HCl + H^2O$  se présente en aiguilles groupées en étoiles qui se comportent comme le sel précédent.

Le chloroplatinate  $(C^7H^8Az^4O^2.HCl)_2PtCl^4$  cristallise tantôt avec 4 tantôt avec 5 molécules d'eau.

Le chloraurate  $C^7H^8Az^4O^2.HCl.AuCl^3$  se présente en aiguilles jaunes.

Le nitrate  $C^7H^8Az^4O^2.AzO^3H$  se décompose presque entièrement à  $100^\circ$ .

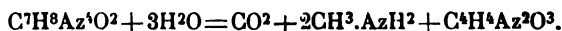
L'acétate  $C^7H^8Az^4O^2.C^2H^4O^2$  est un précipité blanc cristallin, qui perd lentement à l'air son acide acétique.

L'iodure de méthyle est sans action sur la théobromine même à  $160^\circ$ .

L'acide chlorhydrique saturé à la température ordinaire décompose la théobromine à  $240-250^\circ$  en gaz carbonique, acide formique, ammoniacque, méthylamine et sarcosine, suivant l'équation  $C^7H^8Az^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + CH^2O^2 + 2AzH^3 + CH^3.AzH^2 + C^3H^7AzO^2$ .

L'hydrate de baryum lui fait subir la même décomposition, lorsqu'on fait bouillir un mélange de ces deux corps pendant 30-40 heures.

L'acide nitrique concentré la convertit à l'ébullition en acide carbonique, méthylamine et acide méthylparabanique; il ne se produit pas d'ammoniacque dans cette réaction, qui peut être exprimée par l'équation



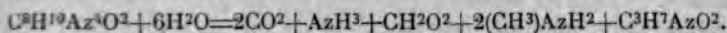
AD. F.

(1) *Archiv der Pharmacie* (3), t. 21, p. 665.

**Sur la caféine ; par M. E. SCHMIDT (1).**

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés de la caféine avec de l'acide chlorhydrique saturé à la température ordinaire, il ne se produit pas de réaction au-dessous de 240° ; si on chauffe jusqu'à 260°, la matière se charbonne ; mais si l'on maintient la température à 240-250° pendant quelques heures, on observe à l'ouverture des tubes un dégagement de gaz carbonique, et on constate que le produit de la réaction est formé d'un mélange de chlorhydrates de méthylamine, de sarcosine et d'ammoniaque, et d'un peu d'acide formique.

L'auteur a constaté que la réaction peut être exprimée quantitativement par l'équation



AD. F.

**Transformation de la théobromine en caféine ;**

par M. SCHMIDT et H. PRESSLER (2).

Strecker a réalisé la transformation de la théobromine en caféine en chauffant à 100° le dérivé argentique avec de l'iodure de méthyle. (*Répertoire de chimie pure* 1861, p. 344.) Les auteurs arrivent au même résultat en chauffant pendant quelque temps à 100° en tube scellé un mélange en proportions moléculaires de théobromine, d'iodure de méthyle et de potasse alcoolique. Le produit de la réaction séché à une température peu élevée, abandonné à la benzine ou au chloroforme de la caféine, qui est purifiée par une cristallisation dans l'eau.

AD. F.

**Présence de la caféine dans le cacao ; par M. E. SCHMIDT (3).**

L'auteur a préparé de grandes quantités de théobromine, en épuisant par l'alcool à 80 0/0 du cacao préalablement privé de matières grasses par expression, et intimement mélangé avec la moitié de son poids de chaux éteinte. En purifiant par des cristallisations répétées la théobromine brute ainsi obtenue, il a constaté que les dernières eaux mères fournissent de la caféine, facile à caractériser par sa solubilité dans la benzine froide, son point de fusion 230°,5 et la composition de son chloraurate  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^2.\text{HCl}.\text{AuCl}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ .

AD. F.

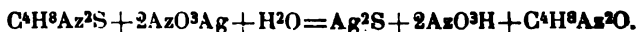
(1) *Archiv der Pharmacie* (3), t. 21, p. 656.(2) *Archiv der Pharmacie* (3), t. 21, p. 674.(3) *Archiv der Pharmacie* (3), t. 21, p. 675.

## Étude sur l'allyl-urée; par M. ANDREASCH (1).

L'auteur a préparé l'allyl-urée par l'action de l'isocyanate de potassium sur le sulfate d'allylamine ( $C^3H^5.AzH^2$ ) $_2$ SO $^4H^2$ ; ce sulfate se présente sous la forme d'une masse cristalline, hygroscopique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il suffit d'évaporer lentement un mélange de sulfate d'allylamine et d'un léger excès d'isocyanate de potassium en solution aqueuse et de reprendre le

produit par l'alcool pour obtenir l'allyl-urée  $CO < \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ AzH-CH^2-CH=CH^2 \end{smallmatrix}$  en cristaux fusibles à 85°, très solubles dans l'alcool et dans l'eau, presque insolubles dans l'éther et le chloroforme.

On obtient de meilleurs rendements en partant de la thiosinnamine. Lorsqu'on mélange des solutions moyennement concentrées de thiosinnamine (une partie) et de nitrate d'argent (3 parties), il se dépose immédiatement une combinaison cristallisée, de formule  $C^4H^8Az^2S.AzO^3Ag$ , décrite par Löwig et Wiedmann, chauffée au bain-marie avec de l'eau, cette combinaison se détruit avec formation de sulfure d'argent, d'acide nitrique et d'allyl-urée, suivant l'équation



Mais l'acide nitrique, mis en liberté, vient limiter la réaction; on doit donc neutraliser de temps à autre par l'eau de baryte. Quand le liquide filtré chaud ne laisse plus déposer par le refroidissement la combinaison argentique précédente, on élimine les dernières traces d'argent par  $H^2S$ , on filtre, on neutralise par l'eau de baryte, on évapore à sec et on reprend le résidu par l'alcool fort. On obtient ainsi l'allyl-urée en rendements presque théoriques.

L'allyl-urée, en solution aqueuse ou en solution alcoolique, fixe immédiatement et à froid une molécule de brome et se convertit en dibromopropylurée  $CO < \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ AzH-CH^2-CHBr-CH^2Br \end{smallmatrix}$ . Il faut éviter d'employer un excès de brome. Vers la fin de l'opération, le nouveau corps se dépose (surtout lorsqu'on refroidit fortement le liquide) en lamelles ou en aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 109°, peu solubles dans l'eau froide et le chloroforme, insolubles dans l'éther, très solubles dans l'eau tiède et dans l'alcool.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps la dibromopropylurée

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 33.

avec de l'eau, elle subit une transformation isomérique et se transforme en bromhydrate d'une base bromée, *bromhydrate de bromallylurée*  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \cdot \text{HBr} \\ \text{AzH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CHBr} \end{smallmatrix}$ , ou peut-être *bromhydrate*

*de bromopropylène-urée*  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^3\text{Br} \cdot \text{HBr}$ . Il convient, pour réaliser cette transformation, de dissoudre la dibromopropylurée dans plusieurs fois son poids d'eau et d'évaporer le tout au bain-marie; lorsque le liquide a atteint un certain degré de concentration, il se prend en aiguilles orthorhombiques, très brillantes, fusibles à 158°, très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Ce corps est neutre au papier; traité en solution par le nitrate d'argent, il perd la moitié de son brome à l'état de bromure d'argent.

Le *chlorhydrate*  $\text{C}^4\text{H}^7\text{BrAz}^2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , obtenu par digestion du bromhydrate avec de l'eau et du chlorure d'argent, se présente en aiguilles soyeuses, fusibles à 143°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*  $(\text{C}^4\text{H}^7\text{BrAz}^2\text{O} \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}^4$  forme des lamelles orangées, très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool faible, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

La *base* elle-même  $\text{C}^4\text{H}^7\text{BrAz}^2\text{O}$ , préparée par digestion du bromhydrate avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 120°, peu solubles dans l'eau froide, l'alcool, le chloroforme, la benzine, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sulfate* forme des cristaux très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le brome contenu dans cette base n'est pas attaqué par l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique. AD. P.

**Sur la méthode de Jackson et Menke pour préparer le bornéol au moyen du camphre; par MM. J. KACHLER et F.-V. SPITZER (1).**

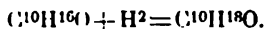
L. Jackson et E. Menke ont récemment indiqué (2) un procédé qui permet d'obtenir aisément du bornéol au moyen du camphre. Il suffit, suivant ces auteurs, de dissoudre le camphre (10 grammes) dans 10 fois son poids d'alcool ordinaire et d'ajouter ensuite un peu plus que la quantité théorique de sodium en petits morceaux

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 50.

(2) *Amer. chem. Journ.*, 1883, p. 270.



(4 grammes) pour transformer intégralement le camphre en bornéol, suivant l'équation



On n'a qu'à précipiter par l'eau le produit de la réaction et à le faire cristalliser dans aussi peu d'alcool que possible. Les rendements seraient presque théoriques (94 0/0 de la théorie).

Les auteurs du présent mémoire ont cherché à répéter cette préparation sans pouvoir y parvenir. Dans une série d'expériences qu'ils décrivent en détail, ils n'ont obtenu, au lieu de bornéol pur, qu'un mélange de bornéol et de camphre, corps presque impossibles à séparer l'un de l'autre. En traitant ce mélange par le perchlorure de phosphore, ils l'ont converti en un mélange de *chlorure de bornéol*  $C^{10}H^{17}Cl$  et de *camphre dichloré*  $C^{10}H^{16}Cl_2$ , dans lequel un dosage de chlore leur a permis d'évaluer à 22,8 0/0 la quantité du bornéol contenu dans le produit de l'action du sodium sur le camphre en solution alcoolique.

AD. F.

**Les acides aromatiques comme sources de matières colorantes;**  
(note préliminaire) par M. C. ZULKOWSKY (1).

L'auteur a obtenu une série de matières colorantes en chauffant des mélanges d'acides aromatiques monobasiques et de phénols en présence de déshydratants, tels que le chlorure de zinc et l'acide sulfurique : il purifie les produits par lavage à l'eau chaude et cristallisation dans l'alcool à 50 0/0. Les corps qu'il a mis ainsi en réaction sont : acide benzoïque et résorcine ; acide benzoïque et orceine ; acide benzoïque et pyrogallol ; anhydride benzoïque et résorcine ; acide salicylique et résorcine. Les matières colorantes ainsi obtenues n'ont pas encore été étudiées.

AD. F.

(1) *Monatshette für Chemie*, t. 5, p. 221.

Le gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1884.

*Présidence de M. DE CLERMONT.*

Est nommé membre résidant, M. OSMOND. Sont présentés pour devenir membres résidants, MM. A. RECOURA, agrégé de l'Université, 18, rue de la Sorbonne; WERNER, 66, rue Monge, présentés par MM. ANDRÉ et JANU; JOFFROY, 37, boulevard Ornano, par MM. FÈVRE et HSNER; MONANGE, par MM. GAUTIER et HANRIOT; M. DE THIER d'Angers, par MM. GAUTIER et HANRIOT.

M. GOSSIN a observé que lorsque l'on soumet le lactate de chaux à la distillation sèche, ce sel se décompose en donnant naissance à des gaz et à une petite quantité d'un liquide huileux, plus léger que l'eau, et insoluble dans ce liquide.

Le produit gazeux est un mélange de  $\text{CO}^2$  très abondant, d'éthylène et de propylène.

Après avoir fait barboter les gaz dans des flacons laveurs contenant de la soude, on les a fait passer dans un flacon à brome et on a ainsi obtenu un liquide qui, soumis à la distillation fractionnée, a donné deux portions très peu abondantes.

La première, bouillant à  $130-136^\circ$ , est du  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ ; la deuxième, bouillant à  $142-146^\circ$ , est du  $\text{C}^3\text{H}^6\text{Br}^2$ , ainsi que l'a prouvé l'analyse des produits.

La partie liquide composée de différents corps, bout entre  $+35$  et  $300$ .

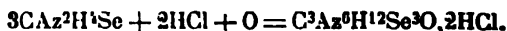
Ce liquide a été soumis à la distillation fractionnée, mais chaque portion contenant  $\text{H}^2\text{O}$ , qu'il est très difficile de séparer, n'a pas été suffisamment purifiée pour qu'il soit possible d'en faire l'analyse.

L'auteur poursuit l'étude de ces différents corps.

M. ECHSNER dépose sur le bureau deux ouvrages de M. BLAS : 1° Sur l'analyse des eaux alimentaires de Louvain et d'autres villes belges; 2° sur l'analyse d'un nouveau phosphate riche des environs d'Havrè près Mons. M. FONTAINE envoie un *Traité d'électricité pratique et appliquée*.

M. OSMOND communique un procédé calorimétrique de dosage du manganèse, et une méthode nouvelle pour doser de petites quantités d'hydrogène sulfuré dans les mélanges gazeux.

M. VERNEUIL a continué l'étude de la sélénio-urée. Cette urée absorbe facilement l'oxygène de l'air pour se transformer en oxytrisélénio-urée.



M. VERNEUIL décrit le chlorhydrate et le bromhydrate d'oxytrisélénio-urée et montre des échantillons de ces corps.

M. CLOEZ décrit une modification de l'appareil à préparation continue d'hydrogène de M. TISSANDIER.

M. LE CHATELIER présente quelques critiques générales sur le mode de construction des appareils à hydrogène.

M. ECHSNER compare les propriétés de la pyridine, de la pipéridine ordinaire, de la pipéridine de synthèse (ou hexahydrure de pyridine); il en déduit un certain nombre de caractères différentiels entre les alcaloïdes pyridiques et les alcaloïdes volatils proprement dits.

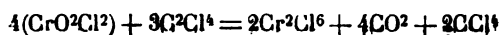
M. CANNOT communique les analyses d'un grand nombre d'échantillons de houilles; le phosphore qu'il a rencontré dans ces échantillons provient sans doute du pollen ou des spores de végétaux de l'époque houillère dont il a retrouvé des traces au microscope.

MM. FRIEDEL et CRAFTS, dans l'action du chlorure de méthyle sur le toluène en présence d' $\text{Al}^{\text{Cl}}\text{Cl}^6$ , ont recueilli un liquide passant entre 280-290°, mélangé avec un peu d'hexaméthylbenzène; ce corps est du ditolylméthane; en passant dans un tube chauffé au rouge sombre, il fournit du méthylantracène. Ils l'ont comparé avec le produit obtenu par l'action du chlorure de méthylène sur le toluène et ont trouvé aux deux corps les mêmes propriétés; dans les portions supérieures se rencontrent des hydrocarbures fondant vers 200-215° et jusqu'à 250°, que les auteurs considèrent comme des anthracènes méthylés.

, à Gand, par MM. GRAVITZ et ECHSNER. M. GUVERDET envoie émission de membre de la Société. M. FRIEDEL dépose sur bureau une lettre de M. PRUD'HOMME ainsi conçue :

Une note de M. QUANTIN, présentée récemment à l'Académie des sciences par M. DEBRAY, m'engage à vous présenter les résultats que voici :

1. faisant réagir le chlorure de carbone  $\text{C}^2\text{Cl}^4$  sur l'acide chromique, j'ai trouvé en 1872 déjà qu'il se formait du dichlorure de chrome violet. L'opération se faisait dans des flacons scellés, que je chauffais au bain d'huile vers  $150^\circ$  pendant une heure environ. La production de  $\text{CO}^2$  fit souvent éclater les flacons. La réaction se formule ainsi :



Il a fait cette expérience au laboratoire des Hautes-Études à la Sorbonne, alors que M. SCHUTZENBERGER en était directeur. Il y a un an et demi ou deux ans, je l'ai communiquée à M. ETARD, à qui elle a été présentée, où il s'occupait de recherches sur l'acide chlorochromique.

M. MAUMÉNT rappelle que les hydrates alcalins sont formés de sels égaux d'alcalis anhydres et d'eau. L'hydrate de baryte a pour composition véritable  $\text{BaO}, (\text{HO})^{0.5}$ ; si on le chauffe au rouge sombre, on obtient non pas  $\text{BaO}, \text{HO}$ , mais  $\text{BaO}, (\text{HO})^{1.2}$ . D'autres hydrates de baryte existent. L'hydrate de strontiane est  $\text{SrO}, (\text{HO})^{0.833}$  ou  $\text{SrO}, \text{HO}$ . L'hydrate de potasse est  $\text{KO}, (\text{HO})^{5.22}$ , celui de

que présente l'analyse de ces composés; il peut donc paraître téméraire de s'appuyer sur l'existence de ces nombreux hydrates pour défendre une théorie générale.

M. LESCŒUR ne croit pas que les nombreux hydrates que vient de signaler M. MAUMENÉ aient tous une existence réelle. On admet en général l'existence de composés de cette espèce avec une trop grande facilité et sans se préoccuper suffisamment de rechercher s'ils présentent effectivement les caractères des espèces chimiques définies. Nul doute que, quand on examinera la question plus rigoureusement, un certain nombre des composés de M. MAUMENÉ ne s'évanouissent.

En ce qui concerne la composition de l'hydrate de baryte cristallisé, cité par M. MAUMENÉ, M. LESCŒUR constate que l'analyse chimique ne donne pas d'indications précises.

Extrait de ses eaux mères, l'hydrate de baryte s'effleurit rapidement, de sorte que des chimistes également consciencieux et habiles ont pu croire qu'il renfermait, 8, 9 ou 10 molécules d'eau.

M. LESCŒUR rappelle, qu'en l'absence des caractères habituels, il a cherché à définir avec précision l'hydrate de baryte par la mesure de sa tension de dissociation et que ses conclusions n'ont point été conformes aux prévisions de M. Maumené.

M. VERNEUIL dit que le procédé de dessiccation des hydrates de potasse et de soude employé par M. MAUMENÉ lui semble insuffisant, à cause de la faible surface que présente la matière fondue au bain d'eau salée. Il suffit de rappeler avec quelle énergie des substances n'ayant aucune affinité pour l'eau peuvent en retenir dans ces conditions (les corps poreux ou les corps gras, par exemple) pour désirer que des expériences à l'abri de ces difficultés soient entreprises par M. MAUMENÉ. Alors seulement, M. MAUMENÉ pourra chercher à établir une théorie en opposition avec l'innombrable quantité de faits sur lesquels la science fonde ses lois.

M. GRIMAUX approuve les observations de M. VERNEUIL.

M. LE CHATELIER fait observer à M. MAUMENÉ que son procédé de dessiccation des hydrates est contestable; il repose sur cette hypothèse, que les sels cristallisés et les sels partiellement effleuris ont la même tension d'efflorescence.

M. MAUMENÉ répond qu'il a peu de confiance dans les résultats fournis par la mesure des tensions en général.

M. LE CHATELIER démontre, en s'appuyant sur le deuxième principe de la thermodynamique, que les courbes des tensions de dissociation doivent présenter une inflexion brusque chaque fois que la chaleur de combinaison varie brusquement, ce qui arrive, par exemple, à la température de fusion de l'un des corps en présence.

Il a vérifié cette conséquence de la théorie sur l'hydrate de chlore  $\text{Cl} + 10\text{HO}$ , dont la courbe de dissociation présente un angle saillant vers la température de congélation de l'eau saturée de chlore. Il se propose de montrer que les mêmes défauts de continuité se rencontrent dans d'autres phénomènes chimiques, celui de la dissolution par exemple.

M. MAUMENÉ fait observer que, d'après les recherches de M. DITTE et les siennes, l'hydrate  $\text{Cl} + 10\text{HO}$  est un mélange de deux hydrates bien définis.

MM. FRIEDEL et CRAFTS ont fait réagir le chlorure de benzyle sur le sulfure de carbone en présence d' $\text{Al}^3\text{Cl}^6$ ; cette réaction donne naissance à un corps dont la composition correspond à  $\text{C}^7\text{H}^6$ . Ce composé est insoluble dans tous les dissolvants; l'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé nitré soluble dans la nitrobenzine; les auteurs continuent l'étude de ce curieux composé.

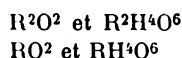
---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

---

### Action du peroxyde d'hydrogène sur les hydrates des terres rares; par M. P.-T. CLÈVE.

On a fait plusieurs tentatives pour obtenir des peroxydes à l'aide de peroxyde d'hydrogène. Parmi les recherches plus récentes on possède des recherches très soignées de M. Schöne (1) sur les peroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux. D'après lui ces métaux donnent (sans compter l'eau de cristallisation) les peroxydes



(1) *Ann.*, t. 192, p. 257; et t. 193, p. 241.

Les peroxydes  $R^2H^2O^6$  se décomposent facilement, probablement avec la formation des oxydes  $R^2O^4$ .

Parmi les métaux du groupe du magnésium, M. Haas (1) a récemment examiné les peroxydes de zinc, de cadmium et de manganèse. Tous les trois donnent des composés, dont la teneur d'oxygène est intermédiaire entre celle des formules  $R^2O^5$  et  $RO^3$ . Le peroxyde de magnésium correspond à la formule  $Mg^5O^6$ . La gluoine ne donne pas de peroxyde.

Le cuivre donne d'après M. Krüss (2) un peroxyde assez stable, ayant pour composition  $CuO^3, H^2O$ , et il paraît très probable d'après cela que la composition du peroxyde de M. Haas est la même ou  $RO^3$ .

Par les recherches de M. Etard (3) on sait que l'acide borique donne avec le peroxyde de barium un sel  $BaO^2O^5 + 3H^2O$  qui, d'après M. Etard, renferme un acide perborique, ayant, à l'état d'anhydride la formule  $B^2O^4$ . Cependant il n'est pas prouvé que l'oxygène soit uni au baryum.

M. Brauner a obtenu à l'aide du peroxyde d'hydrogène un peroxyde de didyme ayant, d'après lui, pour formule  $Di^2O^5 + 3H^2O$  (4).

D'après mes recherches, ni l'alumine ni le fer ne donnent avec le peroxyde d'hydrogène des peroxydes.

Parmi les éléments tétraatomiques, on a examiné le peroxyde de titane. L'hydrate de l'acide titanique prend d'après M. Schönn (5) une couleur brune très intense, ce qui fournit un moyen de découvrir l'acide titanique. Cette couleur est, d'après les recherches de M. Weller (6), due à la formation d'un oxyde  $TiO^3$ .

L'acétate et l'azotate d'uranyle donnent, d'après M. Fairley (7), avec le peroxyde d'hydrogène des précipités jaunes de la formule  $UO^4 + 6H^2O$ .

Dans de certaines circonstances, on peut même obtenir ce composé à l'état anhydre et cristallin. D'après M. Fairley, il paraît probable que l'oxyde  $UO^4$  est  $2UO^3, UO^6$ , parce qu'il a obtenu des sels analogues, par exemple  $2Na^2O, UO^6 + 8H^2O$ .

(1) *Berichte d. Ges.* t. 17, p. 2219.

(2) *Berichte d. Ges.* t. 17, p. 2593.

(3) *Comptes rendus*, t. 21, p. 931.

(4) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 15.

(5) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 9, p. 41.

(6) *Berichte d. Ges.*, t. 15, p. 2599.

(7) *Chem. Soc. Journ.* 1877; t. 1, p. 127.

Il a paru intéressant d'examiner l'action du peroxyde d'hydrogène sur les hydrates des terres rares. Pour la préparation j'ai ajouté de l'ammoniaque caustique, récemment dissous sur l'hydrate de baryum, aux solutions des sulfates et des sels terreux. On obtient ainsi des précipités gélatineux, qu'on a lavés par décantation, en évitant l'élévation de température. On a analysé ces précipités à l'état humide après dessiccation sur l'acide sulfurique et sur la potasse caustique. L'oxygène a été déterminé par la dissolution des précipités humides dans l'acide sulfurique étendu et par la titration du peroxyde d'hydrogène, ainsi formé, à l'aide du permanganate de potasse. Dans plusieurs cas on a dissous les préparations dans un mélange de sulfate ammoniacal ferreux et d'acide sulfurique. Après, l'on a déterminé l'excès du sel ferreux à l'aide du permanganate. On s'est toujours servi de la dernière méthode pour l'appréciation de l'oxygène dans les précipités séchés. Le peroxyde d'hydrogène donne avec ces deux méthodes exactement les mêmes résultats. Parmi les peroxydes examinés, le peroxyde de cérium donne avec la première méthode seulement la moitié de l'oxygène déterminé à l'aide de la seconde méthode. On a aussi déterminé la quantité d'acide carbonique et d'eau, qu'ils contiennent les peroxydes séchés, par le chauffage d'un mélange du peroxyde et de dichromate de potassium dans un courant d'air sec. Cependant ces déterminations ne sont pas exactes, car je l'ai trouvé plus tard, ayant observé que plusieurs des



## 2° RÉACTIONS PRÉSENTÉES À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les oxydes ont été soumis à l'analyse pour publier les résultats obtenus. Les oxydes ont été analysés par la méthode suivante : quelques milligrammes de l'oxyde ont été traités par un dégagement d'oxygène en présence d'acide azotique.

Les oxydes ont été analysés, comme on sait, à plusieurs reprises. Les oxydes ont été analysés par la méthode suivante : quelques milligrammes de l'oxyde ont été traités par un dégagement d'oxygène en présence d'acide azotique.

Les oxydes ont été analysés par la méthode suivante : quelques milligrammes de l'oxyde ont été traités par un dégagement d'oxygène en présence d'acide azotique. Les oxydes ont été analysés par la méthode suivante : quelques milligrammes de l'oxyde ont été traités par un dégagement d'oxygène en présence d'acide azotique. Les oxydes ont été analysés par la méthode suivante : quelques milligrammes de l'oxyde ont été traités par un dégagement d'oxygène en présence d'acide azotique.

1. *Le peroxyde d'yttrium.* — Il ressemble parfaitement à l'hydrate de yttrium. L'analyse a donné :

A à l'état humide 0/0  $Y_2O_3$  10,220.

B à l'état sec — 8,120.

La formule  $Y_2O_3$  demande 10,62 O.

2. *Le peroxyde de lanthane.* — Il ressemble à l'hydrate de lanthane. L'analyse a donné :

A à l'état humide 0/0  $La_2O_3$  7,74-7,84 O.

B à l'état sec — 6,12.

La formule  $La_2O_3$  exige 7,410.

3. *Le peroxyde de didyme.* — Il ressemble à l'hydrate de l'oxyde de didyme. L'analyse a donné :

A à l'état humide 0/0  $Di_2O_3$  7,28 O.

B à l'état sec — 6,06 O.

La formule  $Di_2O_3$  exige 7,23 O.

4. *Le peroxyde de samarium.* — Il ressemble à l'hydrate de l'oxyde de samarium. Son analyse a donné :

A à l'état humide 0/0  $Sm_2O_3$  6,56 O.

B à l'état sec — 5,64 O.

La formule  $Sm_2O_3$  exige 6,90 O.

5. *Le peroxyde d'erbium.* — C'est un précipité rose, ressemblant parfaitement à l'hydrate de l'erbine. Son analyse a donné :

A à l'état humide 0/0  $Er_2O_3$  7,52.

B à l'état sec — 5,32.

Le peroxyde renfermait 0/0  $Er_2O_3$  0,84  $SO_3$ .

La formule  $\text{Er}^4\text{O}^9$  exige 6,3 O et la formule  $\text{Er}^2\text{O}^3$ , 8,42 O. La composition s'approche donc de la dernière formule.

6. *Le peroxyde de zirconium.* — Il a été préparé à l'aide du sulfate et renfermait, après dessiccation, des quantités notables d'acide azotique. Il ne contenait pas d'acide sulfurique.

L'analyse a donné :

A à l'état humide 0/0  $\text{ZrO}^3$ , 13,12 O.

B à l'état sec — 8,55 à 10,45 O.

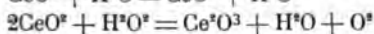
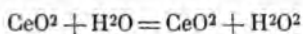
La formule  $\text{ZrO}^3$  exige 13,115 O.

7. *Le peroxyde de cérium.* — Par l'addition de l'ammoniaque à la solution de sulfate cérique, mélangée avec un excès du peroxyde d'hydrogène, on obtient un précipité volumineux, ressemblant à l'hydrate ferrique, mais ayant une couleur plus orangée. L'analyse a donné :

A à l'état humide 0/0  $\text{Ce}^2\text{O}^3$  13,71 à 14,08 O.

B à l'état sec — 5,54 6,65.

Le peroxyde de cérium se dissout dans l'acide sulfurique étendu en donnant une solution incolore, renfermant du peroxyde d'hydrogène et du sulfate cérique. On a déterminé l'oxygène par la dissolution du peroxyde avec du sulfate ammoniacal et par la titration de l'excès du dernier sel. Par la titration directe de la solution du peroxyde on n'a obtenu de peroxyde humide que 7,67 et 7,80 O 0/0  $\text{Ce}^2\text{O}^3$ , c'est-à-dire la moitié. Cela vient de ce qu'il se forme d'abord par l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde un mélange de sel cérique et de peroxyde d'hydrogène, qui se décomposent avec la formation de sel cérique et d'oxygène inactif, d'après les équations



On voit que la moitié du peroxyde d'hydrogène qui se forme par la première équation, doit être détruite.

8. *Le peroxyde de thorium.* — Le sulfate de thorium donne avec le peroxyde d'hydrogène un précipité blanc, renfermant 0/0  $\text{ThO}^2$  13,28  $\text{SO}^3$  et 8,57 O, qui s'approche de la formule  $\text{Th}^2\text{O}^7\text{SO}^3$ , qui exige 100  $\text{ThO}^2$ , 15,09  $\text{SO}^3$  et 9,06 O.

En ajoutant de l'ammoniaque au précipité formé par l'addition du peroxyde d'hydrogène au sulfate de thorium, on obtient un produit exempt d'acide sulfurique. Les analyses ont fourni les nombres suivants :

A à l'état humide 0/0  $\text{ThO}^2$  8,87 O.

B à l'état sec — 7,67.

La formule  $\text{Th}^2\text{O}^7$  exige 9,06 O.

Il est bien remarquable que l'acide sulfurique, que contenait le premier produit, n'ait exercé aucune influence sur la proportion entre la thorine et l'oxygène.

J'ai dans ce qui précède regardé les produits décrits comme des peroxydes des métaux terreux. Il est cependant possible qu'ils ne soient que des hydrates renfermant des peroxydes d'hydrogène au lieu de l'eau. Leur stabilité pendant la dessiccation paraît confirmer la première supposition, mais la ressemblance avec les hydrates ferait pencher pour la dernière.

**Action des hydracides sur la sélénio-urée en présence de l'oxygène ; par M. A. VERNEUIL.**

Les hydracides, à la température ordinaire et en présence de l'air, donnent naissance en agissant sur la sélénio-urée, à des produits à la fois oxygénés et condensés dont on ne connaît pas, jusqu'ici, les analogues parmi les dérivés de l'urée et de la sulf-urée.

Ces corps concourent à la formation d'un composé contenant les éléments de trois équivalents de sélénio-urée dont un a fini deux équivalents d'oxygène ; ce nouveau dérivé de la sélénio-urée n'est stable que combiné aux acides. Le nom d'oxytrisélé-nurée qu'on peut lui donner, indique sa composition.

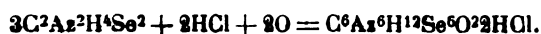
Pour obtenir le chlorhydrate d'oxytrisélé-nurée, il suffit de dissoudre 5 grammes de sélénio-urée dans quinze fois son poids d'eau froide en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique, d'ajouter 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de filtrer immédiatement le liquide dans un vase ouvert, de telle sorte que l'air soit en contact avec le mélange par une large surface. La liqueur se colore en jaune et laisse déposer le chlorhydrate en beaux cristaux bruns présentant des reflets violets. Douze heures après, le dépôt n'augmente plus, on filtre et le corps est séché dans du papier buvard.

On obtient à l'état de chlorhydrate d'oxytrisélé-nurée environ 60 0/0 du poids de la sélénio-urée employée.

Si l'on opère à l'abri de l'air, la dissolution reste incolore et le corps précédent ne se forme pas. J'ai vérifié que l'absorption de l'oxygène de l'air pouvait être complète.

| trouvé en moyenne.           | calculé pour $C^6A_2^2H^{12}Se^6O^{12}2HCl$ |
|------------------------------|---------------------------------------------|
| C = 7,60.....                | 7,86                                        |
| A = 18,27.....               | 18,34                                       |
| H = 3,08.....                | 3,05                                        |
| Se = 51,65.....              | 51,75                                       |
| Cl = 15,56.....              | 15,48                                       |
| O = 3,84 par différence..... | 3,49                                        |

La réaction très simple qui donne naissance à ce corps peut s'écrire ainsi :



J'ai essayé d'isoler l'oxytriséléénurée de ce chlorhydrate sans pouvoir y parvenir jusqu'à présent. La potasse, la soude, l'ammoniaque, l'oxyde d'argent lui enlèvent l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se précipite du sélénium; le liquide dans lequel on opère contient aussi de la sélénio-urée et de la cyanure. On n'observe aucun dégagement de gaz pendant que dure cette décomposition; je ferai remarquer qu'elle permet de vérifier la formule précédente.

Pour enlever l'acide chlorhydrique à 5gr,415 de chlorhydrate oxytriséléénurée, employés dans un essai, il a fallu 1gr,810 de potasse, tandis que la théorie exige 1gr,806. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



La réaction qui contient ce chlorhydrate s'élimine à l'état

parmi les trois équivalents de sélénio-urée qui concourent à la formation du chlorhydrate que je viens de décrire, un seul a subi la fixation de l'oxygène.

Le bromhydrate qu'on obtient par le même procédé est tout à fait semblable au chlorhydrate. Son analyse m'a donné les nombres suivants :

| Trouvé          | Calculé pour $C^6Az^6H^{12}Se^6O^32HBr$ . |
|-----------------|-------------------------------------------|
| C = 6,36.....   | 6,56                                      |
| H = 2,64.....   | 2,55                                      |
| Se = 43,64..... | 43,48                                     |
| Br = 29,64..... | 29,17                                     |

La quantité de sélénium déposé par l'eau de baryte est dans ce composé comme dans le précédent sensiblement égale au tiers du sélénium qu'il contient, soit 15,81 0/0.

Le chlorhydrate et le bromhydrate d'oxytrisélénurée possèdent un dichroïsme marqué ; colorés en brun, vus par transparence, ils présentent des reflets violets, par réflexion.

Ils sont peu solubles dans l'eau et peuvent s'y dissoudre complètement, mais lorsque celle-ci est ajoutée en grand excès, la dissolution dépose immédiatement du sélénium.

Ils commencent à se détruire vers 100°. A 150°, leur décomposition est complète, ils laissent dégager entre autres corps, du cyanhydrate d'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et de l'eau, en même temps qu'il se dépose du sélénium.

Si l'on abandonne à l'air le chlorhydrate ou le bromhydrate d'oxytrisélénurée dans le liquide où ils ont pris naissance, ils se transforment en quelques heures, et produisent de nouveaux dérivés qui sont le résultat d'une oxydation plus avancée.

**Sur la composition et les qualités de la houille, en égard à la nature des plantes qui l'ont formée; par M. Ad. CARNOT.**

« On s'est souvent demandé si la composition chimique et les qualités industrielles des houilles étaient liées à la nature botanique des végétaux qui les ont constituées.

« Dès longtemps on avait remarqué l'abondance des Sigillaires dans certaines couches, qui fournissaient des charbons gras pour la forge, et celle des Fougères dans d'autres couches, dont les charbons à longue flamme convenaient pour la fabrication du

apart. On veut cependant enlever tout caractère distinct entre différentes sortes de plantes qui ont formé la houille ?

C'est une question qui n'avait pas été jusqu'ici, que je sache, posée par l'expérience. Je me suis efforcé de la résoudre, du moins sur un point spécial, en mettant à profit la découverte, au sud de la grande couche de Commentry, de plantes transformées en houille, mais encore parfaitement reconnaissables à la loupe ou au microscope d'après les détails de leur structure.

Entremêlées dans un même banc de houille, ces plantes se trouvent certainement trouvées, depuis l'origine, dans des conditions d'écoulement identiques, et elles ont subi toutes les mêmes influences extérieures. Si, donc, on peut constater entre elles des différences de composition ou de qualité, on sera fondé à attribuer ces différences à la diversité des espèces végétales. Quant aux variations accidentelles, on parviendra à les faire disparaître en analysant sur plusieurs individus de chaque espèce et prenant les moyennes des résultats obtenus.

Grâce à l'obligeance de M. Fayol, qui m'a envoyé une collection d'échantillons, et à celle de M. B. Renault, qui en a fait la détermination botanique, je me suis trouvé en possession de huit échantillons appartenant aux espèces *Calamodendron*, *Laïtes*, *Lepidodendron*, *Psaronius*, *Ptychopteris* et *Megalon*.

Ces échantillons, bien triés, ont été soumis, d'une part, à l'analyse élémentaire, de l'autre à la distillation en vases clos.

L'analyse élémentaire a donné les moyennes suivantes, détermination faite des cendres et de l'humidité des échantillons (2).

## 62 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

|                                      | Carbone | Hydrogène | Oxygène | Azote |
|--------------------------------------|---------|-----------|---------|-------|
| Calamodendron (5 échantillons).....  | 82,95   | 4,78      | 11,89   | 0,48  |
| Cordaïtes.....                       | 82,84   | 4,88      | 11,84   | 0,44  |
| Lépidodendron (3 échantillons),..... | 83,28   | 4,88      | 11,45   | 0,39  |
| Psaronius (4 échantillons).....      | 81,64   | 4,80      | 13,12   | 0,44  |
| Ptychopteris (1 échantillon).....    | 80,62   | 4,85      | 14,58   |       |
| Mégaphyton (1 échantillon).....      | 83,37   | 4,50      | 12,22   |       |

« Il résulte de ce tableau que la composition élémentaire des différents végétaux est à très peu près uniforme; elle diffère d'ailleurs assez peu de celle de la houille massive de la grande couche de Commentry, telle qu'elle a été déterminée par V. Regnault dans son mémorable travail sur les combustibles minéraux (A) et telle qu'elle a été obtenue récemment dans mon laboratoire (B) :

|           | Carbone | Hydrogène | Oxygène et azote |
|-----------|---------|-----------|------------------|
| (A) ..... | 82,92   | 5,30      | 11,78            |
| (B) ..... | 83,21   | 5,57      | 11,22            |

« On remarquera cependant que cette houille renferme une proportion plus grande d'hydrogène, ce que l'on peut attribuer à la présence de feuilles et de débris végétaux de toutes sortes dans la masse de la houille, tandis que les échantillons analysés plus haut se composaient uniquement de fragments de bois, d'écorces ou de racines.

« Mais, si l'analyse élémentaire ne signale presque aucune différence entre les diverses plantes houillères, il n'en est pas de même des essais de distillation. En opérant dans des conditions toutes semblables sur chacun des dix-huit échantillons, puis faisant déduction de l'humidité et des cendres, j'ai trouvé, pour chaque espèce, la moyenne suivante :

|                      | Matières volatiles | Résidu fixe | Aspect du coke      |
|----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
| Calamodendron.....   | 35,3               | 64,7        | Bien aggloméré.     |
| Cordaïtes.....       | 42,2               | 57,8        | Assez boursoufflé.  |
| Lépidodendron.,..... | 34,7               | 65,8        | Bien aggloméré..    |
| Psaronius.....       | 39,5               | 60,5        | Un peu boursoufflé. |
| Ptychopteris.....    | 39,4               | 60,4        | Id.                 |
| Mégaphyton.....      | 35,5               | 64,5        | Bien aggloméré.     |

« Une opération toute semblable m'a donné :

|                              |      |      |                          |
|------------------------------|------|------|--------------------------|
| Houille de grande couche.... | 40,6 | 59,4 | Coke un peu boursoufflé. |
|------------------------------|------|------|--------------------------|

« Ainsi, bien que les proportions des éléments soient à peu

de la même époque, quoique de provenance différente, ont une composition élémentaire presque identique, malgré leurs quasi-diverses. Je me bornerai à citer, comme exemple, les analyses données par M. Gottlieb (de Copenhague) pour deux espèces de bois en quelque sorte opposées, le chêne et le pin.

|            | Carbone | Hydrogène | Oxygène<br>et azote | Azote | Cendres |
|------------|---------|-----------|---------------------|-------|---------|
| chêne..... | 50,16   | 6,02      | 43,36               | 0,09  | 0,87    |
| pin.....   | 50,31   | 6,20      | 43,08               | 0,04  | 0,37    |

Les plantes conservées à l'état de houille semblent avoir des propriétés différentes, avec une composition chimique élémentaire à peu près uniforme.

En résumé, les expériences précédentes montrent que l'âge de la houille et les circonstances diverses qui ont présidé à sa formation n'ont pas seuls influé sur ses propriétés ; lorsque ces circonstances ont été absolument identiques, les différentes espèces forestières ont donné naissance à des houilles de composition sensiblement différentes. »

#### De l'origine et la distribution du phosphore dans la houille et le cannel-coal ; par M. Ad. CARNOT.

La présence du phosphore dans les cendres de houille a été reconnue depuis assez longtemps, mais seulement comme fait isolé (1). MM. Le Châtelier et L. Durand-Claye ont reconnu que ce fait est au contraire très général et ils en ont signalé l'im-



« J'ai pensé que l'on pourrait aujourd'hui aller plus loin et rechercher l'origine et le mode de répartition du phosphore dans les combustibles végétaux, en mettant à profit les récents progrès de la paléontologie végétale.

« Je me suis servi à cet effet, comme dans le travail précédent, d'échantillons de houille organisés envoyés de Commentry par M. Fayol et déterminés par M. Renault.

« Quatre types de végétaux, représentés chacun par deux échantillons différents, ont donné à l'analyse la proportion suivante de phosphore (rapportée à 100 parties de matière) :

|                          | I.      | II.     |
|--------------------------|---------|---------|
| Calamodendron.....       | 0,00195 | 0,00245 |
| Cordaïtes.....           | 0,00082 | traces  |
| Lépidodendron.....       | traces  | traces  |
| Psaronius (Fougère)..... | 0,00271 | 0,00712 |

« Un échantillon de *fusain* minéral a donné 0,00399 de phosphore, proportion comparable aux précédentes, ce qui s'accorde bien avec l'hypothèse, d'après laquelle le fusain serait constitué par des plantes, qui se seraient décomposées à l'air libre, avant de se mêler aux autres débris végétaux qui se sont transformés en houille (1).

« La *houille*, prise en masse, a présenté une teneur variable, mais généralement assez faible :

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| Grande couche de Commentry.... | 0,00163 |
| Houille des Ferrières.....     | 0,01385 |
| Anthracite des marais.....     | 0,01467 |

« Au contraire, la teneur en phosphore s'est montrée considérable dans le *cannel-coal* de *Commentry*.

|                                  | I.      | II.     |
|----------------------------------|---------|---------|
| Deux échantillons ont donné..... | 0,04260 | 0,03912 |

« Frappé de cette différence avec la houille, j'ai cru intéressant de rechercher si des échantillons de *cannel-coal* provenant d'autres gisements et d'un autre âge étaient également phosphoreux. Les résultats ont été les suivants :

(1) M. Grand'Eury, *Annales des Mines*, t. 1, p. 113; 1892.

ous les premiers appartiennent au terrain carbonnere, les derniers au terrain permien et à l'étage rhétien (base du

Les observations microscopiques faites sur des plaques de cannel-coal conduisent à se représenter cette substance comme formée par l'accumulation de parcelles végétales imposées, de nature très diverse ; mais on y aperçoit, le plus souvent, un nombre considérable de spores ou de grains de pollen, d'ailleurs très irrégulièrement disséminés (M. Renault). On pense que la présence de ces germes était peut-être la cause de la proportion élevée, mais variable, du phosphore dans le cannel-coal.

Deux sortes d'observations paraissent confirmer cette hypothèse.

D'une part, les deux seuls échantillons presque dépourvus de phosphore, examinés au microscope, se sont également montrés exempts de spores.

D'autre part, l'analyse des spores ou du pollen de quelques fougères modernes, appartenant aux mêmes familles que les fougères houillères, m'a prouvé que ces matières étaient beaucoup plus riches en phosphore que les plantes elles-mêmes.

Diverses Fougères ont présenté les proportions suivantes :

0,12714 dans les spores du *Lastræa filix mas* ;

0,07824 dans les spores et sporanges du *Polystichum acuminatum* ;

0,09154 dans les spores et sporanges de l'*Osmunda regalis*.

classe à laquelle appartenait les *Lepidodendron*, les *Sigillaria*, les *Sphenophyllum*, etc., fournit des spores qui renferment 0,22820 de phosphore.

« Enfin, la *Ceratozamia mexicana*, appartenant à la famille autrefois très nombreuse des Cycadinées, a donné :

« 0,28851 de phosphore dans les grains de pollen ;

« 0,11899 dans leurs enveloppes, qui avaient été, par tamisage, plus ou moins bien séparées du pollen.

« Il est naturel d'admettre que les spores et le pollen des végétaux houillers ont dû être, comme dans les plantes analogues actuelles, incomparablement plus riches en phosphore que le bois, les écorces, les racines ou les feuilles des mêmes plantes et qu'ils ont dû contribuer à élever très sensiblement la teneur en phosphore des matières où ils se sont accumulés.

« Tel est spécialement le cas du *cannel-coal*, où le grand nombre des spores et sporanges est révélé par le microscope.

« Quant à la houille, elle en contient beaucoup moins en général, en même temps qu'elle est moins phosphoreuse. Mais il peut y avoir, à cet égard, de grandes différences d'un point à l'autre. En observant la tranche d'une couche de houille, on y reconnaît souvent l'existence de veines alternativement ternes et brillantes, provenant sans doute, les unes de l'accumulation de feuilles et de débris de toute sorte, les autres de la transformation des bois, écorces ou racines des grands végétaux houillers. En essayant séparément ces deux sortes de houille, prises pour ainsi dire côte à côte dans un même échantillon provenant de la couche des grès noirs de Commentry, j'ai trouvé dans l'une 10,5 0/0 de cendres et 0,00815 de phosphore, dans l'autre 3,8 0/0 de cendres et 0,00326 de phosphore. »

#### Méthode colorimétrique de dosage du manganèse ;

par M. OSMOND.

Cette méthode, spécialement destinée aux matières premières et aux produits de la métallurgie du fer, est fondée sur la réaction suivante, empruntée au *Dictionnaire* de Wurtz, II, 307.

Quand, à une dissolution acide de chlorure manganoux, on ajoute du métaphosphate de sodium, il se produit un précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de réactif; le liquide incolore, agité avec un peu de bioxyde de plomb, prend une colo-

ait que cette méthode présente d'assez grandes analogies  
le de Leclerc, qui, perfectionnée à Terrenoire, a été dé-  
r M. Deshayes (1) dans le *Bulletin* de la Société, et qui  
me le manganèse, également par le bioxyde de plomb,  
e permanganique.

étaphosphate manganique présente sur ce dernier l'avan-  
tre plus stable et de pouvoir se filtrer au papier; aussi  
eau procédé me paraît-il être d'une application moins dé-  
se prêter plus facilement, dans les laboratoires d'usines,  
duite de nombreuses analyses.

ne exemple, je prendrai le dosage du manganèse dans un

taque 0<sup>gr</sup>,250 de métal en copeaux par une petite quan-  
tide chlorhydrique, pour éliminer le carbone combiné et  
mer en chlorures le fer et le manganèse. On chasse l'excès  
par évaporation vers 100°, et le résidu sec est repris par  
centimètres cubes d'acide azotique (densité = 1,20); on  
d'un seul coup, pour éviter la précipitation de métaphos-  
érique qui, une fois précipité, se prend en masse et se  
at péniblement dans un excès de réactif) 30 centimètres  
une solution au dixième de métaphosphate de sodium;  
i agite, à plusieurs reprises, avec du bioxyde de plomb  
sivement ajouté (2 ou 3 grammes en tout) jusqu'à ce que  
te une faible odeur de chlore; on étend alors à 50 centi-  
cubes avec de l'eau dans une éprouvette jaugée et l'on  
r un double filtre plié en quatre.

ueur filtrée rose est souvent un peu teintée de jaune, ce  
rendrait la comparaison difficile; mais si l'action de

instables, s'atténue spontanément et tend à disparaître en peu d'heures.

Il reste à mesurer le pouvoir colorant de la solution rose obtenue. Parmi tous les moyens de comparaison que possède la colorimétrie et qui pourraient être employés, j'ai toujours donné la préférence à l'usage d'une série de types où des quantités connues de manganèse sont amenées à l'état de métaphosphate manganique. Les termes successifs correspondent aux teneurs 0/0 de 0,10 — 0,20 — 0,30 — ... — 0,80 — 0,90 — 1,00 — 1,20 — 1,40 — 1,60 — 1,80 — et 2,00 de manganèse métal pour 0<sup>sr</sup>,250 de matière pesée et sous le volume de 50 centimètres cubes. On range les verres de Bohême bien calibrés et d'égal diamètre (soit 50 millimètres), qui contiennent les solutions types, devant une glace dépolie exposée au nord; puis on amène l'essai à comparer, dans un verre identique à ceux des étalons, entre les deux termes voisins qui le comprennent, et on estime au juger le chiffre des centièmes 0/0.

Le métaphosphate manganique ne se conserve bien sans altération sensible que pendant une quinzaine de jours. On a donc l'ennui de refaire assez fréquemment les types; mais cette perte de temps est largement compensée par la rapidité des comparaisons, surtout dans les laboratoires qui font journellement de nombreux dosages.

L'erreur moyenne de lecture peut être évaluée à 1/50 pour un bon observateur, tandis que, dans les méthodes gravimétriques fondées sur la séparation préalable du fer, elle est souvent très grande pour les faibles teneurs et va en diminuant à mesure que la matière essayée devient plus riche en manganèse. Au point de vue de l'exactitude, la méthode colorimétrique n'est donc avantageuse que pour le dosage de petites quantités de manganèse, soit 4 0/0 au plus; elle n'en a pas moins de nombreuses applications.

Tel que je l'ai décrit, c'est-à-dire en partant des chlorures qui, en présence de l'acide azotique et du bioxyde de plomb, mettent toujours un peu de chlore en liberté, mon procédé ne saurait se prêter, comme celui de Leclerc, à la décoloration volumétrique du métaphosphate manganique par un réducteur titré.

On pourrait y suppléer par un artifice que je crois peu connu et qui trouverait peut-être d'autres applications; le principe en paraît dû à Winkler, qui a imaginé de doser les uns par les au-

tres les sels de cobalt et ceux de nickel, dont les solutions, de couleurs complémentaires, se décolorent physiquement quand on les mélange en proportion convenable (1). Le métaphosphate manganique a précisément la même nuance que l'azotate de cobalt et se doserait aussi par une solution titrée d'azotate de nickel; cependant, en fait, le passage du rose au vert manque de netteté.

La méthode colorimétrique que je viens de proposer pour le dosage du manganèse pourrait encore recevoir certaines simplifications; on éviterait l'évaporation à sec des chlorures et la filtration de l'oxyde puce en remplaçant ce dernier par l'ozone. On peut prendre une dissolution légèrement azotique de métaphosphate manganique dans un excès de métaphosphate de sodium, la diviser en deux parties, décolorer l'une par l'acide arsénieux, puis y faire passer un courant d'ozone: la coloration primitive se reproduit graduellement.

S'agit-il de doser le manganèse dans un acier, on réussit bien en attaquant 0<sup>sr</sup>,250 de métal par 3 centimètres cubes d'acide azotique (densité = 1,34) et 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (2), faisant un peu bouillir pour peroxyder le fer, ajoutant 30 centimètres cubes de métaphosphate de sodium au dixième, complétant à 50 centimètres cubes et faisant passer un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à ce que l'intensité de la coloration reste stationnaire. Tel acier qui donnait 0,72 0/0 de manganèse par la méthode ordinaire, a accusé 0,73 par l'ozone, la lecture étant faite sur la même échelle.

On savait déjà (3) que l'ozone transformait les sels manganoux, en solution acide, soit en bioxyde de manganèse, soit en sels manganiques, soit en acide permanganique, selon la proportion et la nature de l'acide libre. Mais cette réaction n'avait pas été appliquée, du moins à ma connaissance, à l'analyse quantitative.

Il resterait à voir si l'emploi de l'ozone ne présenterait pas certaines difficultés pratiques.

(1) D'après C.-D. Braun, *Zeits. f. analyt. Ch.*, t. 5. p. 423.

(2) L'acide azotique seul dissoudrait le carbone combiné avec une coloration brune.

(3) Action de l'ozone sur les sels manganoux, par M. Maquenne. (*C. R.* t. 34, p. 795.)

**Sur l'absorption et le dosage de petites quantités d'hydrogène sulfuré dans les mélanges gazeux ; par M. OSMOND.**

Ce problème se pose fréquemment en analyse et ne présente d'ailleurs aucune difficulté.

La solution nouvelle que je vais indiquer ne se recommande que par la rapidité avec laquelle les résultats sont obtenus.

Pour fixer les idées, je suppose que l'on ait à faire un dosage de soufre par la méthode de M. Rollet. Cette méthode, très générale et très exacte, consiste à faire passer, à la température du rouge cerise, sur le corps dont on cherche la teneur en soufre, un courant d'hydrogène et d'acide carbonique mélangés ; le soufre, pourvu qu'il ne puisse se volatiliser en nature au-dessous du rouge, est intégralement transformé, dans ces conditions, en hydrogène sulfuré, que l'on absorbe, en général, par une solution légèrement acide de nitrate d'argent.

Au lieu de traiter le sulfure d'argent précipité suivant les règles ordinaires, je fais passer le mélange gazeux qui renferme l'hydrogène sulfuré dans une série de boules disposées de telle manière que le fond de chacune d'elles soit relié à la panse de la suivante (1) ; la partie supérieure forme tubulure, que l'on ferme avec un bouchon désulfuré.

On verse dans chaque boule une quantité connue d'une solution titrée de nitrate d'argent, on bouche, on relie l'appareil au tube qui contient la matière à essayer, et on met le dosage en marche. L'hydrogène sulfuré, à mesure qu'il se dégage, est absorbé dans la première boule tant que celle-ci renferme les moindres traces d'argent dissous ; dès que tout l'argent est précipité, le gaz sulfhydrique passe à la seconde boule, et ainsi de suite.

Si le titre de la solution argentique et le poids de la prise d'essai sont combinés de façon que chaque boule corresponde à un pourcentage déterminé, par exemple 0,01 0/0 de soufre, il suffit de compter, le dosage fini, le nombre des boules qui contiennent un précipité. La filtration, la calcination, la coupellation, la pesée sont évitées ; nous avons en réalité une méthode volumétrique.

L'approximation que l'on se donne à l'avance dépend évidemment de la quantité d'argent que renferme une boule ; on peut la

(1) Cet appareil est construit par MM. Alvergny frères.

pousser un peu plus loin en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique à la dernière boule, qui contient du sulfure d'argent, et estimant le précipité de chlorure qui se forme.

Il est clair que le tube à boules s'applique particulièrement au dosage du soufre dans les corps qui n'en ont qu'une faible proportion. Autrement, il faudrait allonger le tube outre mesure ou se contenter d'une exactitude insuffisante.

Son emploi est très commode pour certains essais commerciaux où la teneur en soufre de la matière essayée doit être inférieure à un maximum déterminé. Deux boules suffisent alors : on met dans la première la quantité de réactif qui correspond au maximum fixé ; la matière examinée est ou non dans les conditions voulues, suivant que la deuxième boule noircit ou reste incolore.

Le nitrate d'argent ne pourrait être remplacé par un sel de cuivre ou de plomb ; ces derniers n'absorbent pas instantanément l'hydrogène sulfuré, et la précipitation du sulfure se ferait dans plusieurs boules à la fois.

**Dosage rapide des matières fixes au moyen du vide ;**  
par **M. J. PETER.**

*Vins.* — M. Armand Gautier a démontré combien il était important de doser l'extrait laissé par les vins dans le vide. Il a indiqué la méthode à employer pour obtenir exactement ces extraits ; malheureusement, par ce procédé, il faut de 5 à 8 jours pour obtenir un résultat et, de plus, il est nécessaire d'employer l'anhydride phosphorique, corps que l'on n'a pas toujours facilement.

Un simple tour de main permet d'obtenir le même résultat en 18 heures au plus et de supprimer l'anhydride phosphorique ; il consiste à introduire dans le liquide un corps poreux dans les conditions suivantes :

Les verres de montre employés pour ces extraits étant de 0<sup>m</sup>,08 de diamètre, on découpe à l'avance un certain nombre de filtres sans plis, de 0<sup>m</sup>,035 de rayon ; pendant qu'ils sont pliés en huit au moment où l'on vient de les couper, on fait une incision suivant un des rayons, en partant de la circonférence et allant presque jusqu'au centre, de façon que la rondelle produite se compose de huit secteurs réunis par angle.

Les rondelles sont placées telles quelles dans un exsiccateur quelconque contenant de la chaux ou de l'acide sulfurique. Au



moment où l'on a à s'en servir, le papier retiré rapidement de l'exsiccateur est placé entre les deux verres de montre, rodés et serrés par une pince; puis la tare faite, on déploie la rondelle, on l'étend dans l'un des verres et on verse dessus les 5 centimètres cubes de liquide; grâce aux incisions, elle prend exactement la forme du verre de montre. On n'a plus qu'à placer sous la cloche à vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Pour opérer dans de bonnes conditions, il ne faut mettre sous une cloche Alvergniat ou Golaz que six ou huit verres de montre avec deux cristallisoirs contenant de l'acide sulfurique, l'une au-dessus, l'autre au-dessous des verres.

L'évaporation est tellement active, qu'au bout de 3 ou 4 heures il ne reste plus de liquide, les matières solides et la glycérine aqueuse étant répandues sur toute la surface du papier, ce qui favorise considérablement la dessiccation. Il faut alors ou changer l'acide sulfurique et faire le vide de nouveau, ou bien agiter l'acide de façon à mélanger la couche aqueuse supérieure avec le reste de la masse; on y arrive facilement en plaçant d'avance dans les cristallisoirs contenant une couche de 2 à 3 centimètres cubes d'acide des billes de verre d'un diamètre un peu supérieur; on imprime en déplaçant la cloche un lent mouvement de rotation aux billes qui, tournant sur elles-mêmes, produisent rapidement le mélange. L'acide est encore suffisamment concentré pour opérer l'absorption complète de l'eau.

On laisse séjourner une nuit dans le vide, et on pèse le lendemain matin, après avoir laissé rentrer de l'air sec dans la cloche et avoir remis le second verre de montre sur le premier.

On arrive ainsi très facilement et très rapidement à des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus au bout de 5 jours sur l'acide sulfurique et de 3 jours sur l'anhydride phosphorique.

Voici quelques chiffres obtenus :

DANS LE VIDE; 5 jours sur  $\text{SO}_4\text{H}^2$ , 3 jours sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

|    |    |
|----|----|
| 25 | 80 |
| 25 | 20 |
| 22 | 60 |

DANS LE VIDE AVEC PAPIER; 48 heures sur  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .

|    |    |
|----|----|
| 25 | 80 |
| 25 | 60 |
| 22 | 80 |

La facilité et la rapidité de cette opération la rendent appli-

cable aux laits, aux bières et aux vinaigres, en ce qui concerne les analyses des matières alimentaires, ainsi qu'aux urines, sérums, etc.

Pour tous ces liquides, auxquels, sauf un, on n'avait pu appliquer la méthode d'évaporation dans le vide, l'absorption du liquide se produisant dans les trois premières heures, prévient toute altération et laisse intactes les matières fixes pendant toute la période de dessiccation.

*Laits.* — Pour les laits, la dessiccation à chaud, même à 95°, fait souvent jaunir l'extrait; on court donc toujours le risque d'avoir un commencement de décomposition.

Voici des chiffres obtenus sur des laits commerciaux :

| Extrait en grammes à chaud. Extrait en grammes dans le vide sur papier 48 heures sur 50°H <sup>a</sup> |                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 117 <sup>gr</sup> ,58                                                                                  | 118 <sup>gr</sup> ,2 |
| 127, 58                                                                                                | 126, 8               |

Il y a deux avantages sérieux à employer la méthode dans le vide, de préférence à la méthode à chaud :

1° L'erreur, s'il y en a, est toujours commise dans le même sens ;

2° L'heure de la pesée n'est pas imposée d'avance d'après l'heure de la mise à l'étuve; on peut laisser quelques heures ou même quelques jours de plus sans que la différence soit notable.

*Bières.* — Pour les bières, l'extrait dans le vide donne un chiffre de 2 à 3 grammes plus fort que l'extrait à chaud, surtout à cause de la glycérine.

*Vinaigres.* — Les vinaigres se comportent comme les vins.

*Urines.* — Le docteur Magnier de la Source a bien indiqué qu'on pouvait les évaporer dans le vide en vingt-quatre heures; mais, suivant ses indications, on ne peut employer que 2 centimètres cubes de liquide et ne mettre qu'un seul verre sous la cloche; il y a donc quelques causes d'erreurs et de retard que l'on élimine en employant l'évaporation sur papier.

Pour tous les autres liquides de l'organisme, en général si éminemment altérables, ce mode de procéder donne de très bons résultats.

*Nota.* — Les rondelles de papier-filtre, placées dans le flacon exsiccateur sur la chaux ou autrement, perdent encore de 0<sup>gr</sup>,001 à 0<sup>gr</sup>,0015 dans le vide, ce qui ajoute 0<sup>gr</sup>,2 à 0<sup>gr</sup>,3 d'extrait par litre. On peut tenir compte au besoin de cette légère erreur;

dans la plupart des cas, on peut ne pas s'en occuper et l'admettre comme compensation aux traces d'humidité restant dans la matière.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

---

### CHIMIE GÉNÉRALE.

---

**Recherches sur la pile à gaz et sur des synthèses chimiques provoquées par l'effluve électrique ; par M. Albin FIGUIER (1).**

1. Sans entrer dans des considérations d'ordre physique, rappelons qu'entre autres physiciens, Grove a construit la *pile à gaz* bien connue, où l'oxygène et l'hydrogène placés dans des cloches séparées, se recombinaient peu à peu si on ferme le circuit.

En utilisant, pour accélérer ou mieux pour déterminer la réaction chimique, la force électromotrice produite pendant la combinaison même, on pourra arriver à combiner directement des corps qui, à froid, ne peuvent réagir l'un sur l'autre.

Le dispositif employé est très simple. S'il s'agit de faire réagir deux gaz, on emploiera deux cylindres de charbon platinisés ou recouverts de mousse charbonneuse. Ces cylindres ont la forme des vases poreux employés dans les piles à deux liquides. On les juxtapose dans un liquide pouvant dissoudre le composé formé (alcalin si le composé est acide ou réciproquement). Dans chacun des vases poreux, un tube amène le gaz et un tube abducteur laisse dégager l'excès. Des tubes disposés en siphon permettent de renouveler le liquide, s'il y a lieu.

Si l'un des corps réagissants, gaz, solide ou liquide, est soluble dans l'eau, on n'emploie qu'un seul cylindre, plongé simplement dans la dissolution, en même temps qu'un prisme de charbon conducteur, platinisé ou à mousse charbonneuse. Les charbons ou cylindres sont munis de serre-fils et mis en relation avec un galvanomètre.

Quelquefois l'un des gaz ou tous les deux sont préalablement

(1) *Thèse Bordeaux (pharmacie), 1884.*

*re et oxygène.* — On peut former ce couple soit avec de chlorée et un cylindre à hydrogène, soit avec deux cylindres à gaz. Dans le second cas, le courant est plus énergique. Entendu, les charbons sont imprégnés de mousse charbonnée et non platinisés.

me il arrive toujours quand l'un des gaz est plus soluble que l'autre, le courant est d'abord dirigé du gaz le plus soluble vers le liquide, puis lorsque le liquide est saturé des deux gaz, la nature chimique intervient et dans le cas actuel, le courant change de sens.

tion de l'effluve est nulle sur le chlore sec ou humide, l'oxygène ozonisé devient pôle positif. Il se forme dans ce cas l'acide chlorique, même si le liquide est de l'eau distillée.

*e et oxygène.* — Solution de carbonate sodique. Formation d'acide azotique. L'action de l'effluve sur l'oxygène ne fait que modifier l'intensité du courant.

*e et hydrogène.* — Solution sulfurique. Formation lente d'acide sulfureux.

*e carbonique et oxyde de carbone.* — Le premier est le pôle positif. Solution de carbonate d'ammonium. Courant très faible. Formation d'acides oxalique et formique.

*le de carbone et carbonate de sodium.* — Un seul cylindre à l'oxyde de carbone. Solution de  $\text{CO}_3\text{Na}$  à 10/0. Baguette de carbone formant le pôle positif. Formation de formiate et de formol.

*e et oxygène.* — Solution de carbonate sodique à 10/0. L'oxygène, ozonisé, ou non, forme le pôle positif. Formation

alors le courant est plus faible. Formation d'acide formique d'acide acétique.

*CH<sup>4</sup> et acide carbonique.* — Solution de bicarbonate à Formation d'acide acétique.

L'auteur a observé que l'effluve agissant sur un mélange de deux gaz donne également de l'acide acétique.

Dans cet ordre de réactions, il faut tenir compte des capillaires. Tant que le liquide n'est pas saturé des deux gaz, y a courant du gaz le plus soluble au liquide, c'est ce qu'on a vu pour le couple CO<sup>2</sup> et H<sup>2</sup> et Cl<sup>2</sup> et O<sup>2</sup>. Le produit semble prendre naissance au contact même du charbon, surtout, car, par endosmose, ce produit se trouve accumulé dans le cylindre positif. Toutes circonstances étant égales d'ailleurs, le courant va du liquide au charbon qui n'en est pas encore saturé. En effet, si on retire d'un liquide quelconque l'un des charbons, et qu'on le sèche, on observe toujours un courant du liquide au charbon est pôle positif.

II. *Action de l'effluve.* — Le dispositif seulement diffère des modèles connus en ce que l'armature intérieure est un fil de platine platinisé placé dans un tube de verre, et l'autre armature constituée par une feuille d'étain recouverte de platine pulvérisé sur sa face extérieure. Cette feuille est recouverte d'une gomme laque.

Si on veut faire agir l'effluve sur un mélange de gaz et de liquide, l'appareil est placé verticalement et immergé dans un bain d'amiant. On fait ainsi facilement barboter le gaz dans le liquide.

Enfin, dans le cas où l'on veut régler l'effluve à volonté, on modifie ainsi l'appareil : dans un tube, on peut écouler le mélange de gaz, on introduit à chaque extrémité un fil de platine tenu par une aigrette. L'un des fils passe à frottement dans un tube de verre étroit avec joint hermétique formé d'un amalgame d'étain ou de zinc mouillant le verre. Les bouchons sont en caoutchouc silicaté. On rapproche plus ou moins les fils suivant qu'on veut obtenir la décharge obscure ou la décharge disruptive.

En général l'électricité agit comme la chaleur qui provoque une température déterminée, des combinaisons qu'elle détermine ultérieurement. De même l'étincelle, à la longue, dissocie les corps. On peut remarquer que l'effluve, sous pluie de feu, d'

*re et oxygène humide.* Formation beaucoup plus rapide sulfurique sous l'influence de l'effluve.

*ium et oxygène.* — Formation d'acide sélénieux.

*re et oxygène.* — Réaction nulle.

*ène et chlore.* — Les deux gaz, mélangés préalablement, ont sur de la pierre ponce imbibée de potasse. Formation acide.

pierre ponce n'est imbibée que d'eau distillée, on observe formation d'acides chlorique, hypochloreux et chlorhydrique.

*ène et iode* en présence de l'eau. Formation d'acide

*ène et brome* en présence d'eau. Acide bromique.

*chlorhydrique et oxygène humides.* — Acide chlorique.

*et potasse.* — L'air était aspiré rapidement à l'aide d'une

Il avait traversé, avant de pénétrer dans l'ozoniseur, des flacons à potasse. On observa la formation d'acide. Le carbonate d'ammonium, à la place de la potasse, encore plus d'acide azotique, probablement par suite de l'action de l'ammoniaque.

*ène et protoxyde d'azote.* — Formation très faible d'acide

*ogène et soufre.* — Il ne se produit rien si l'hydrogène soumis à l'effluve. Mais si l'appareil contenant la fleur de soufre humide est traversé par le courant, on obtient de l'acide sulfurique. Il en est de même avec le sélénium.

on de l'hydrogène, en présence de l'effluve, est nulle sur le, l'arsenic, l'antimoine et le phosphore rouge.

*Ozone et alcool.* — On faisait passer l'ozone sur de la pierre ponce imbibée de potasse alcoolique. Formation d'acides formique et acétique.

*Oxygène et acide formique.* — L'oxygène barbotait dans une solution aqueuse d'acide formique et était soumis à une gerbe d'étincelles. Dans ce cas seulement, il se produisit de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

*Oxygène et formiate de sodium.* — Formation d'oxalate.

*Oxyde de carbone et carbonate d'ammoniaque du commerce.* — Formation d'oxalate et d'un peu de formiate



*Oxyde de carbone et gaz ammoniac sec.* — Formation de cyanure et de formiate d'ammonium.

*Oxyde de carbone et ammoniaque humide.* — Formation de cyanure et de formiate d'ammonium.



*Oxyde de carbone et acide carbonique humides.* — Acide formique, pas d'acide oxalique.

*Hydrogène et acide formique.* — Formation d'eau et dépôt de charbon.

*Hydrogène et oxalate acide de potassium.* — Acide formique.

*Hydrogène et acide acétique.* — Formation d'alcool.

*CH<sup>4</sup> et acide carbonique.* — Par la décharge obscure, formation d'acide acétique; par la pluie de feu, formation d'acide formique avec dégagement probable d'acétylène ou de ses produits de condensation.

*Hydrogène, soufre et alcool.* — Formation de mercaptan.

P. A.

## CHIMIE MINÉRALE.

Sur la décomposition de l'oxyde de cuivre par la chaleur ;  
par MM. DEBRAY et JOANNIS (1).

Plusieurs chimistes supposent l'existence de composés définis, intermédiaires entre CuO et Cu<sup>2</sup>O, tels que Cu<sup>5</sup>O<sup>3</sup> et Cu<sup>5</sup>O<sup>4</sup>.

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 589.

et  $\text{Cu}^2\text{O}$ , c'est cette dernière manière de voir qu'a confirmée l'expérience.

P. A.

**Sur le changement allotropique du soufre à très basse température ; par M. J.-M. RUYS (1).**

Profitant d'un hivernage dans la mer de Kara, l'auteur a cherché à vérifier que la vitesse de transformation du soufre monosymétrique en soufre rhombique est très petite à très basse température. En effet, la durée de la transformation qui est à  $40^\circ$  de 10 millimètres et à  $80-90^\circ$  de 70 millimètres fut de douze jours à une température variant de  $-36^\circ$  à  $-15^\circ$  et de dix jours à une température variant de  $-31^\circ$  à  $-8^\circ$ .

P. A.

---

**CHIMIE ANALYTIQUE.**

---

**Séparation du cérium et du thorium ;  
par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN (2).**

La séparation de la thorine et de la cérine s'effectue aisément en faisant bouillir la solution sulfurique ou chlorhydrique, acidifiée par  $\text{HCl}$ , sur des copeaux de cuivre pur. Le cérium est ramené au *minimum*. Au bout de quelques minutes d'ébullition, on ajoute du protoxyde de cuivre, préparé en réduisant le cuivre en solution potassique pour le glucose, et on fait bouillir une heure. La thorine précipitée est filtrée et lavée à l'eau dé-



**Séparation du zinc et du nickel; par M. Thomas-B. OSBORNE (1).**

L'auteur précise les conditions dans lesquelles il faut se placer afin d'obtenir de bons résultats en suivant la méthode de Schmit et Brunner.

A la solution des sulfates de zinc et de nickel, occupant un volume de 300 centimètres cubes on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à apparition d'un léger mais permanent précipité, puis 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique de densité 1,1.

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur et pendant cette opération on ajoute graduellement 50 centimètres cubes d'une solution contenant assez d'acétate de sodium pour saturer la moitié de l'acide mis en liberté.

Dans ces conditions, la séparation est certaine.

J. S.

**Sur la présence constante des alcalis dans l'émerande; par M. Samuel-L. PENFIELD (2).**

L'auteur indique la méthode qu'il a employée pour l'analyse de ce minéral et signale le sodium et le lithium comme s'y rencontrant d'une manière constante, tandis que le potassium et le rubidium n'y ont jamais été trouvés; le césium y existe aussi, mais accidentellement.

J. S.

**Essai de l'indigo; par M. Ch. TENNANT-LEE (3).**

Les procédés de dosage de l'indigo par oxydation et principalement celui qui consiste à former d'abord de la sulfindigotine, qu'on oxyde par le permanganate, présentent peu d'exactitude, parce qu'un certain nombre d'autres matières agissent sur le permanganate. L'auteur dose l'indigotine par sublimation. On pèse dans une petite nacelle de platine environ 0<sup>rs</sup>,25 de l'indigo à essayer, qu'on a préalablement fait sécher à 100°. On chauffe doucement la nacelle jusqu'à ce qu'il se soit formé à la surface de la matière, qu'on a eu soin de bien disséminer, une couche de cristaux. On recouvre alors la nacelle d'une sorte de petite gouttière renversée et on chauffe un peu plus fort, mais en ayant bien soin de surveiller l'opération et de ne pas brûler la matière. L'indigotine se

(1) *Amer. chem. Journ.* t. 6, p. 149.

(2) *Amer. Journ. of Science* (3), t. 38, p. 25.

(3) *Chemical News*, t. 50, p. 49.

**Le dioxyéthyl-méthylène et la préparation du chlorure de méthylène ; par M. W. GREENE (1).**

l'auteur a obtenu le dioxyéthyl-méthylène par la réaction du chlorure de méthylène sur l'éthylate de sodium.

On fait agir graduellement 1 molécule de sodium sur un mélange formé de 1 molécule de chlorure de méthylène et d'environ 10 parties de la quantité d'alcool absolu, théoriquement nécessaire à la réaction. Quand tout le sodium a été introduit dans le mélange, on chauffe au bain-marie pendant 1 heure. Au bout de ce temps on distille et on fractionne. La portion passant au-dessous de 78° constitue la totalité du dioxyéthyl-méthylène. On l'agite avec une solution concentrée de chlorure de calcium et on rectifie la liqueur éthérée, en recueillant le liquide qui passe de 86 à 89°.

Le dioxyéthyl-méthylène est un liquide étheré possédant une odeur pénétrante et agréable. Sa densité est de 0,851 à 0°. Il bout à 89°. Il est légèrement soluble dans l'eau et se mélange en toutes proportions à l'éther et l'alcool. Pour l'en séparer, il faut le mélanger par le chlorure de calcium.

*Préparation du chlorure de méthylène.* — La principale difficulté que l'auteur ait rencontrée dans l'obtention du dioxyéthyl-méthylène étant la préparation du chlorure de méthylène pur, il a cherché un mode de préparation de ce composé, plus pratique que ceux qu'on employait jusqu'ici, et il s'est arrêté au sui-

coolique de chloroforme et du zinc. Il se dégage une grande quantité de chaleur. Quand tout l'acide est ajouté, on distille jusqu'à ce que l'alcool commence à passer. On lave le produit distillé, on le fractionne et tout ce qui passe au-dessous de  $53^{\circ}$  est de nouveau traité par le zinc et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Après quelques traitements analogues du produit passant au-dessous de  $53^{\circ}$ , on fractionne le produit distillé final et on recueille le chlorure de méthylène à  $41-42^{\circ}$ . Le rendement dans ces conditions est d'environ 20 0/0 de la quantité de chloroforme employée.

X. R.

**Sur la constitution de quelques composés élémentaires du cyanogène; par M. G. CALMELS (1).**

Ce serait une erreur de croire que le cyanure d'argent seul peut donner naissance, par double décomposition, à des carbyl-amines. Le cyanure de mercure et l'iodure de méthyle donnent de la méthylcarbylamine; de même le cyanure de zinc fournit de l'éthylcarbylamine avec l'iodure d'éthyle. L'iodure de cyanogène réagit sur le zinc-éthyle en solution étherée, mais la réaction se fait dans un autre sens (iodure d'éthyle et cyanure de zinc). Pour obtenir la carbylamine, il faut employer le méthyliodure de zinc. De même à  $50^{\circ}$  le mercure-méthyle se transforme en cyanure, mais à  $41^{\circ}$  la réaction se produit et il se fait de l'iodure métallique et une carbylamine.

De même, l'iodure de cyanogène et le zinc métallique donnent lieu à la formation de cyanure de zinc d'abord, d'iodure ensuite.

Pour éviter ces transformations successives en cyanure et en iodure qui ne permettent pas de conclure d'une manière certaine sur la constitution de  $\text{CAzI}$ , l'auteur a pris l'aluminium-éthyle, le cyanure d'aluminium n'existant pas, et il obtint uniquement du cyanure d'éthyle.

L'iodure a donc bien pour constitution  $\text{I}-\text{C}\equiv\text{Az}$  et ce n'est que par une migration atomique qu'on obtient quelquefois des isocyanures en passant par un cyanure métallique.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 239.

iations obtenues par 1,85, nombre obtenu par expérience

cellulose, est lévogyre; mais la déviation n'est pas proportionnelle à la concentration de la liqueur. La quantité d'eau et de cuivre détermine plusieurs états différents d'équilibre. Le coton, le lin, le chanvre, le papier à filtrer, l'hydrocellulose, la tunicine donnent la même déviation, dans les mêmes conditions.

P. A.

**Recherches polarimétriques sur la cellulose régénérée des chlorures et sur la cellulose soumise à l'action de l'acide sulfurique; par M. A. LEVALLOIS.**

Les celluloses régénérées par réduction des nitrocelluloses au fer et au chlorure ferreux, ont toutes donné la même rotation que la cellulose primitive, sauf une légère différence en moins. Il en est de même des celluloses plongées plus ou moins longtemps dans des solutions plus ou moins concentrées d'acide sulfurique.

P. A.

**Le remplacement du groupe  $AzO^2$  par un oxyalkyle; par M. C.-A. LOBBY DE BRUYN (3).**

En général, les corps nitrés donnent des corps azoïques par la réduction alcoolique. Il est cependant des cas où la réaction est incomplète: il y a formation d'azotite, et remplacement d' $AzO^2$  par  $H^2$  ou un homologue. M. Heckmann a déjà constaté la formation d'azotite.

**Action du cyanure de potassium sur la métadinitrobenzine;**  
par M. C.-A. LOBRY DE BRUYN (1).

Les nombreux travaux tendant à donner la constitution des matières instables provenant de l'action du cyanure de potassium sur les dérivés di- ou polynitrés en présence d'alcool, n'avaient pas donné de conclusion définitive. L'auteur a cherché à élucider cette question en partant du corps le plus simple, la métadinitrobenzine.

A une molécule de dinitrobenzine dissoute dans l'alcool éthylique, on ajoute une molécule de KCAz en solution aqueuse concentrée.

Il y a dégagement de chaleur, formation de matières colorantes et au bout de quelque temps, et plus rapidement si l'on chauffe, la couleur rouge passe au brun et il se dépose une poudre brun noir. Le résidu de l'alcool après évaporation contient de l'azotite de potassium. Ce résidu et la poudre brune épuisés par l'éther, décolorés au noir animal et par l'acide azotique, donnent de petites lamelles incolores fondant à 137°, solubles dans les solvants organiques.

Avec l'alcool méthylique, la réaction se passe de la même façon et les cristaux fondent à 171°.

Ces deux dérivés  $C^6H^4Az^2O^3$  et  $C^6H^4Az^2O^3$  ont pour constitution respectivement  $C^6H^3(AzO^2)_6(CAz)_1(OC^2H^5)_2$  et  $C^6H^3(AzO^2)_6(CAz)_1(OCH^3)_2$ .

En effet, l'acide chlorhydrique donne du métanitrophénol, de l'acide carbonique, du chlorure d'ammonium, et du chlorure d'éthyle ou de méthyle; l'eau de baryte, de l'azotite de baryum d'abord (remplacement de  $AzO^2$  par OH), puis il y a dégagement d'ammoniaque et formation d'un acide oxygéné.

La potasse alcoolique fournit de l'azotite de potassium et des dérivés différents suivant qu'on fait agir l'un ou l'autre alcool sur le dérivé méthylique. On a ainsi des dioxyalkylbenzonitriles que l'eau de baryte transforme, avec dégagement d'ammoniaque en acides  $C^6H^3(CO.OH)(OX)(OY)$ . Ces acides-éthers perdent leurs radicaux alcooliques X et Y ( $CH^3$  ou  $C^2H^5$ ) par la potasse fondante pour donner tous l'acide  $\beta$ -dioxybenzoïque 1.2.6. (COOH occupant la place 1).

(1) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 2, p. 205 à 236.

Pour trouver le mécanisme de l'introduction du groupe CAz dans la dinitrobenzine, il faudrait connaître également les nombreuses matières colorantes qui se forment en même temps dans la réaction, mais le nombre des recherches faites sans résultats définitifs sur l'action du cyanure de potassium sur les dérivés nitrés, montre que cette étude est pleine de difficultés.

P. A.

**Sur l'acide rhizopogonique :** par M. A.-C. OUDEMANS jr (1).

L'auteur a poursuivi les recherches interrompues par la mort de F.-A. Hartsen sur la *rhizopogonine* extraite de ce champignon qu'on appelle la truffe sauvage aux environs de Nice, le *rhizopogon* provençal ou rubescent. Cette substance, extraite par l'alcool et l'éther, se présente sous la forme d'aiguilles blanches. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans les dissolvants organiques. Elle fond à 127°. C'est bien réellement un acide, que l'auteur nomme acide rhizopogonique, mais sa basicité et son poids moléculaire n'ont pas été encore déterminés. La composition serait  $n(C^{14}H^{18}O^2)$  ou  $n(C^{20}H^{26}O^3)$ .

P. A.

**Sur l'oxydation des dérivés benzéniques par le ferricyanure de potassium :** par M. W.-A. NOYES (2).

L'orthonitro et le paranitrotoluène sont facilement transformés en acides nitrobenzoïques correspondants, par un mélange de ferricyanure de potassium et de potasse caustique.

Le toluène, l'ortho et le parabromotoluène sont oxydés par le même agent, mais avec une très grande difficulté.

J. S.

**Action du trichlorure de phosphore sur l'aniline :**  
par MM. C. LORING-JACKSON et A.-E. MENKE (3).

Lorsque l'on traite trois molécules d'aniline par une molécule de trichlorure de phosphore, on obtient un produit soluble dans l'eau, formé de chlorhydrate d'aniline et d'une substance renfermant du phosphore. Par l'action de la chaleur, cette solution fournit une masse visqueuse se dissolvant dans l'alcool; mais si l'on traite la liqueur alcoolique par l'eau, il se produit un préci-

(1) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 2, p. 155.

(2) *Amer. chem. Journ.*, t. 5, p. 97.

(3) *Amer. chem. Journ.*, t. 6, p. 80.

ment soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable ; légèrement soluble dans l'éther et insoluble dans le pétrole et la benzine. L'acide sulfurique concentré donne, avec ce dihydrure, une coloration rouge brun, bien différente du pourpre obtenu avec la curcumine. L'hydrate de sodium le dissout à chaud. Il en est de même pour le carbonate de soude, mais, avec ce dernier corps, on obtient par refroidissement un précipité brun.

Dans l'action de l'amalgame de sodium sur la curcumine, il se forme une substance visqueuse, qui provient probablement de l'action de l'air sur la solution alcaline du dihydrure.

*Anhydride du dihydrure* ( $C^{14}H^{10}O^3$ ) $^2O$ . — On l'obtient en chauffant la curcumine avec de l'acide acétique à 85 O/O et de la poudre de zinc. Au bout de quelque temps, la couleur jaune est devenue brun noir. On essaye si une petite quantité de la matière, traitée par de la soude, donne une coloration jaune, sans couleur rouge. A ce moment, on filtre dans de l'eau qui précipite des flocons qu'on purifie en les redissolvant dans l'acide acétique et reprécipitant par l'eau.

On obtient encore ce composé en chauffant le curcuma avec de la poudre de zinc et une solution d'ammoniaque.

Cet anhydride ressemble à l'hydrure. Sa couleur est grisâtre ; son point de fusion est peu défini et dans le voisinage de 120°. Il est soluble dans l'alcool et l'acide acétique, absolument insoluble dans l'éther, le pétrole et la benzine, légèrement soluble dans le chloroforme. L'hydrate de potassium donne avec lui une coloration jaune. Il se dissout à chaud dans le carbonate de potasse et donne par refroidissement des flocons bruns.

L'anhydride s'obtient aussi quand on chauffe une solution acétique de l'hydrure avec de l'acétate de zinc.

*Oxydation de l'hydrure*. — En faisant réagir sur la diéthylcurcumine la poudre de zinc et l'acide acétique, on obtient un mélange d'hydrures de mono et de diéthylcurcumine. Ce mélange, traité à froid par une solution neutre de permanganate de potasse, donne, au bout de plusieurs semaines, comme produit principal, de l'acide éthylvanillique et un peu d'éthylvanilline.

*Action du brome sur le dihydrure*. — L'hydrure dissous dans l'acide acétique cristallisable et traité par un excès de brome, fournit le composé  $C^{14}H^{10}Br^4O^4$ . C'est une substance rouge, amorphe, se décomposant sans fondre, insoluble dans l'eau, le pétrole, la benzine, soluble dans l'acide acétique, légèrement so-

luble dans l'alcool et l'éther. La potasse l'attaque vivement à chaud en donnant une solution rouge qui précipite par les acides.

*Action du brome sur la curcumine.* 1° *Tétrabromure de curcumine*  $C^{14}H^{14}Br^4O^4$  — La curcumine, en suspension dans le sulfure de carbone, est traitée par un excès de brome pendant quelques heures. Par évaporation du dissolvant, on obtient le tétrabromure sous forme de poudre blanche. On peut remplacer le sulfure de carbone par l'acide acétique cristallisable, mais il est alors difficile de purifier complètement le produit.

C'est une substance blanche, amorphe, fondant dans le voisinage de  $185^\circ$  en se décomposant; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique, mais en subissant dans ces dissolvants une décomposition partielle. La potasse et l'oxyde d'argent la convertissent partiellement en vanilline.

2° *Bibromure de curcumine pentabromée*  $C^{14}H^9Br^7O^4$ . — On l'obtient en traitant le tétrabromure solide par un excès de brome, ou en faisant agir un excès de brome sur une solution acétique de curcumine.

Ce bromure est rouge, amorphe; il fond dans le voisinage de  $120^\circ$ ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool sans décomposition apparente, facilement soluble dans l'éther et l'acide acétique, légèrement soluble dans la benzine, insoluble dans le pétrole. Les oxydants l'attaquent très difficilement. On n'obtient pas de vanilline quand on fait agir sur lui l'oxyde d'argent et les alcalis.

X. R.

**Sur la curcumine ; par MM. C. LORING-JACKSON et A. MENKE (1).**

*Action de l'anhydride acétique sur la curcumine.* *Monacétocurcumine*  $C^{14}H^{13}(C^2H^3O)O^4$ . — Se forme par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude fondu sur la curcumine. Pour l'obtenir assez pure, on chauffe la curcumine au bain-marie pendant environ 16 heures avec un léger excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de soude fondu. Le produit brun et visqueux, obtenu dans cette réaction, est redissous dans l'acide acétique cristallisable et reprécipité par l'eau à plusieurs reprises.

C'est une matière brune, visqueuse, sans point de fusion bien défini (elle commence à fondre vers  $58$  à  $60^\circ$ , mais ne devient en-

(1) *Chemical News*, t. 50 p. 63 à 66. Voir aussi *Bulletin de la Société chimique*, t. 38, p. 65 660.



ièrement liquide qu'à une plus haute température), soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, absolument insoluble dans le pétrole et le sulfure de carbone, légèrement soluble dans l'éther et dans la benzine. Sa solubilité dans ce dernier véhicule est plus grande que celle de la curcumine. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est couleur rouge sang, comme celle produite par la curcumine. La solution aqueuse d'hydrate de sodium dissout la monacétocurcumine en donnant une solution rouge, ne tarde pas à se décomposer au contact de l'air en produisant une matière noire mal définie. La formule de constitution de la monacétocurcumine doit être  $C^{11}H^{12}(C^6H^4COOH)(OC^3H^3)(OC^4H^3)$  le groupe acétyle remplaçant l'hydrogène de l'hydroxyle du groupe phénolique. Cette substance ne donne aucun résultat satisfaisant quand on essaye de l'oxyder par le permanganate de potasse.

*Diacétocurcumine*  $C^{11}H^{12}(C^6H^4COO)^2O$ . — Ce corps se forme au cours de la préparation de la monacétocurcumine, dans certaines conditions que les auteurs n'ont pu déterminer ni reproduire. Elle cristallise dans l'acide acétique cristallisable en rosettes formées de rhombes, d'une couleur jaune vif et fondant à  $154^\circ$ . La diacétocurcumine est facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable, surtout à chaud, moins soluble dans l'alcool que la curcumine, légèrement soluble dans l'éther et dans la benzine, absolument insoluble dans le pétrole et le sulfure de carbone. Avec l'acide sulfurique concentré, elle donne une couleur rouge par transmission et verte par transparence. La solution aqueuse d'hydrate de sodium a peu d'action sur ce composé, ce qui semblerait indiquer que la seconde substitution d'acétyle s'est faite dans le groupe carboxyle et que l'on doit assigner à ce composé la formule  $C^{11}H^{12}(C^6H^4COOC^2H^3O)(OC^4H^3)(OC^3H^3O)$ .

*Action de l'oxychlorure de phosphore sur la curcumine*

Quand on verse quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore dans de la curcumine en suspension dans du pétrole, on obtient aussitôt un corps d'une belle couleur rouge, dont les auteurs n'ont pu exactement déterminer la nature. Ce composé paraît pendant être un anhydride de la curcumine. Il repasse immédiatement au jaune quand on le traite par l'eau.

Les auteurs ont cherché à élucider la formule qu'ils avaient donnée déjà précédemment de la curcumine, en déterminant

de la cynurine ou de l'acide cynurénique au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline, fournit un acide de la formule  $C^9H^7AzO^5 + H^2O$ , qu'il a appelé *acide cynurique*. Il a étudié de cet acide et reconnu qu'on obtient de bons rendements dans sa préparation en opérant comme il suit. On dissout l'acide cynurénique dans la potasse faible (10 grammes d'acide, 100 milli-litre  $H^2O$ , 5 grammes KOH), puis on ajoute par petites portions du permanganate (3 fois le poids de l'acide) en solution dans l'eau et on abandonne le tout à une température de 60-70° pendant 4 jours. Au bout de ce temps, on filtre et on précipite l'acide par l'acide nitrique ( $D = 1,4$ ); on obtient ainsi un mélange d'acide cynurique et d'acide cynurénique non attaqué, qu'on lave, qu'on sépare et qu'on épuise par l'éther chaud; l'acide cynurique se dissout dans ce réactif et peut être purifié par des cristallisations répétées en présence de noir animal.

L'acide cynurique se présente en aiguilles fusibles à 189-192°, insolubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau.

*Sel neutre d'ammonium*  $C^9H^5AzO^5(AzH^4)^2$  forme des aiguilles incolores.

*Sel acide de potassium*  $C^9H^6AzO^5K$ , obtenu par l'action de l'acide sur la quantité théorique de carbonate de potassium, est une masse amorphe, blanche, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; séché à l'air, il retient une demi-molécule d'eau, qu'il perd à 100°.

*Sel acide de baryum*  $(C^9H^6AzO^5)^2Ba + H^2O$  forme des ai-

en petites aiguilles prismatiques, peu solubles, qui ne perdent pas à 100° leur eau de cristallisation.

Le sel basique de cuivre, obtenu en précipitant à froid le sel neutre d'ammonium par l'acétate de cuivre, est une poudre d'un bleu verdâtre clair, renfermant  $2C^9H^5AzO^5Cu + CuO + 4H^2O$ ; il perd  $2H^2O$  à 100° en se colorant en jaune, pour repasser par le refroidissement au bleu verdâtre.

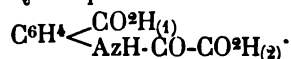
Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'acide cynurique se boursoufle vers 200°, en donnant un sublimé cristallin, dont la composition n'a pu être établie faute de matière; ce corps est peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine; il se dissout aisément dans les alcalis et est précipité de ses solutions alcalines par les acides sous forme de flocons amorphes.

Chauffé à 100° avec de l'acide chlorhydrique dilué, l'acide cynurique se dédouble en acide oxalique et acide orthoamidobenzoïque, suivant l'équation



Inversement, on peut aisément faire la synthèse de l'acide cynurique en chauffant un mélange d'acide oxalique sec et d'acide orthoamidobenzoïque à 115-135°; la masse fond d'abord, puis se solidifie; on élève alors la température à 145-150° pendant quelques minutes; puis on laisse refroidir, on lave la masse à l'eau froide, on la dissout dans l'ammoniaque faible et on précipite enfin par l'acide chlorhydrique.

De son dédoublement et de sa synthèse, on déduit que l'acide cynurique n'est autre que l'acide *oxalyorthoamidobenzoïque*



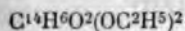
AD. F.

**Sur l'éther diéthylique de l'alizarine; par H. J. HABERMANN (1).**

On chauffe pendant plusieurs heures à 160-170° en tubes scellés un mélange d'alizarine, d'éthylsulfate de potassium et de potasse caustique. Le produit est ensuite repris par l'acide sulfurique très étendu, et la solution épuisée par l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau alcaline, qui retient l'alizarine non attaquée ainsi que l'éther mono-éthylique formé dans la réaction, puis évaporée; le résidu est repris par l'alcool bouillant, et la

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 228.

solution alcoolique encore chaude additionnée d'eau jusqu'au trouble persistant : il se dépose enfin par le refroidissement de petites aiguilles d'un jaune d'or, ayant pour formule.



Ce corps est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude et dans l'éther de pétrole, assez soluble dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, très soluble dans l'éther et le chloroforme. Il se décompose avant de fondre, et semble se sublimer sans altération dans un courant d'hydrogène; il se dissout en jaune dans les acides nitrique et sulfurique concentrés.

AD. F.

**Sur l'isobutylnaphtaline** (note préliminaire);  
par M. WEGSCHEIDER (1).

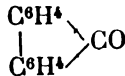
L'auteur a employé la méthode générale de Friedel et Crafts. Une solution saturée à chaud de naphtaline dans le chlorure d'isobutyle est additionnée de chlorure d'aluminium, par petites portions tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La quantité de chlorure d'aluminium employée est environ 1/12 de la naphtaline. Le produit de la réaction est ensuite distillé dans un courant de vapeur d'eau : on recueille d'abord de la naphtaline inaltérée, puis de l'*isobutylnaphtaline* sous la forme d'un liquide incolore, enfin des cristaux blancs qu'on scinde par cristallisation dans l'alcool en aiguilles fusibles à 80° et en lamelles fusibles à 146-147°, et qui paraissent être l' $\alpha$ - $\beta$ -dinaphtyle et l' $\alpha$ - $\alpha$ -dinaphtyle. Enfin, le résidu de cette distillation, soumis à une nouvelle distillation dans le vide, fournit des lamelles jaunes fusibles à 188°, qui sont sans doute l'*isodinaphtyle*.

L'*isobutylnaphtaline*  $\text{C}^{10}\text{H}^7(\text{C}^4\text{H}^9)$  est un liquide incolore, très soluble dans l'éther, et bouillant vers 280°; le *picrate* fond à 96°.

AD. F.

**Recherches sur le groupe de l'euxanthone;**  
par M. E. SPIEGLER (2).

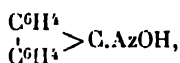
L'auteur a étendu à quelques acétones aromatiques la réaction générale de l'hydroxylamine. La *diphénylène-acétone*



(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 236.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 195.

se convertit par ce réactif en *diphénylène-acétoxime*



cristaux d'un jaune clair fusibles à 192°; on opère comme il suit : on chauffe pendant quelques-heures au bain-marie une solution alcoolique de diphénylène-acétone avec un peu plus d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine ; on chasse l'alcool par distillation, on précipite le résidu par l'eau, et on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Le *chlorhydrate de diphénylène-acétoxime*  $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{AzO}.\text{HCl}$  se produit sous forme d'un précipité cristallin lorsqu'on traite une solution étherée de diphénylène-acétoxime par un courant de gaz chlorhydrique.

L'oxyde de diphénylène-acétone, qu'on écrit généralement  $\text{O} < \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} > \text{CO}$ , n'a au contraire fourni aucun dérivé par l'action de l'hydroxylamine.

L'euxanthone, auquel on attribue d'ordinaire la constitution  $\text{O} < \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3.\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^3.\text{OH} \end{array} > \text{CO}$ , est également sans action sur l'hydroxylamine.

L'auteur a tenté de combiner ces deux corps à la phénylhydrazine, sans pouvoir y réussir. Ces essais négatifs semblent prouver que ni l'oxyde de diphénylène-acétone, ni l'euxanthone ne renferment de carbonyle acétonique.

Pour s'assurer que la propriété générale des acétones de donner des dérivés par l'hydroxylamine n'est pas influencée par la présence dans la molécule de plusieurs atomes d'oxygène, et qu'elle subsiste d'autre part quand le poids moléculaire est très élevé, l'auteur a encore fait les essais suivants.

La *dioxybenzophénone*  $\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}$  a été chauffée pendant deux jours au bain-marie avec une solution alcoolique d'hydroxylamine : il suffit de chasser l'alcool par distillation, de reprendre le résidu par l'eau et d'épuiser par l'éther pour obtenir des cristaux ayant pour formule  $\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}.\text{C}.\text{AzOH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}$ .

La *phényl- $\alpha$ -naphtylacétone*  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{C}^{10}\text{H}^7$  fournit dans les mêmes conditions un liquide huileux ayant pour composition  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}.\text{AzOH}.\text{C}^{10}\text{H}^7$ .

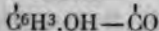
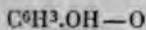
Il résulte de ces divers essais : 1° que la réaction de l'hydroxylamine s'étend aux acétones à poids moléculaire élevé, même lorsqu'elles renferment plusieurs atomes d'oxygène à fonction

non acétonique; 2° que l'oxyde de diphénylène-acétone et que l'euxanthone ne sont pas des acétones.

En terminant, l'auteur propose d'envisager ces deux derniers corps comme des lactones et de leur attribuer les formules suivantes : oxyde de diphénylène-acétone,



euxanthone :



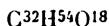
AD. F.

Sur la saponine provenant de la « *Saponaria officinalis* » ;  
par M. C. SCHIAPARELLI (1).

*Préparation de la saponine.* — On traite la racine de saponaire par de l'alcool à 90°; on abandonne la liqueur alcoolique dans un endroit frais; il se dépose sur les parois une substance jaune, floconneuse, qu'on lave à l'alcool et qu'on fait digérer à chaud avec un mélange d'alcool et d'éther pour enlever la matière colorante. Il est très difficile d'obtenir de la saponine absolument exempte de substances minérales; on y parvient en la traitant successivement par de l'alcool et de l'hydrate de baryte et en éliminant la totalité du baryum par de l'acide sulfurique.

On reprend la saponine ainsi obtenue par l'eau, on précipite par l'alcool et l'éther, et on reprend par une quantité insuffisante d'alcool. En faisant évaporer la solution alcoolique dans le vide, il se dépose des flocons blancs de saponine pure. On les lave à l'éther et on les dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

L'analyse donne des résultats qui approchent de la formule proposée par Rochleder

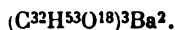


*Propriétés de la saponine.* — La saponine forme une poudre amorphe, très blanche, qui provoque l'éternuement; elle est vénéneuse, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ( $\frac{1}{100}$  à l'ébullition), insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

Les dissolutions aqueuses de saponine présentent la singulière propriété de dissoudre des sels insolubles dans l'eau (PbS, BaSO<sub>4</sub>, etc.). Elle est précipitée par l'acétate de plomb et le nitrate d'argent ammoniacal. La saponine est lévogyre ( $\alpha$ )<sub>D</sub> = 7.30.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 13, p. 422.

Le saponite de baryum paraît avoir pour formule



Il constitue une poudre blanche, amorphe, soluble dans l'eau bouillante.

La saponine, chauffée au bain-marie avec les acides étendus se scinde en un glucose ( $\alpha_D$ ) = +52.48° et en saponétine  $\text{C}^{40}\text{H}^{66}\text{O}^{18}$  corps cristallin, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool (1).

G. DE B.

## REVUE DES BREVETS

N° 1666. — *Fabrication des alcools.* — M. A. MANBRÉ, 4, south street, Finsbury (Middlesex). — 3 avril 1883. — L'inventeur, qui se propose d'obtenir, au moyen du malt, des alcools exempts de produits supérieurs, opère de la manière suivante. Les grains germés ou non germés sont bien broyés avec ou sans leur enveloppe, puis additionnés d'une quantité d'eau suffisante qu'on maintient à 60 ou 80° pendant environ une demi-heure. Au bout de ce temps on additionne le mélange d'une certaine quantité de phospho-sulfate de chaux et on élève la température à 110-125° jusqu'à ce que la transformation de l'amidon en sucre soit complète. La fermentation du jus sucré, puis la distillation, fournit un alcool suffisamment exempt de produits supérieurs.

N° 1842. — *Perfectionnements apportés dans la fabrication de l'ammoniaque et des composés ammoniacaux.* — M. R. FERRET, à Clippens (Renfrew). — 12 avril 1883. — On fait passer un courant d'hydrogène à travers des charbons, des schistes ou autres matières carbonées analogues, ces matières étant maintenues au rouge. De cette manière, on convertit la totalité de l'azote qui est contenue dans ces matériaux en ammoniaque, qui est entraîné par l'hydrogène et va se condenser dans des laveurs à acide chlorhydrique.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. 40, p. 497.

Le gérant : G. MASSON.

*Présidence de M. WILLM.*

nommé membre non résidant, M. Jules VERCRUSSE. Est élu pour devenir membre résidant, M. PADÉ, chimiste au bureau municipal, par MM. GIRARD et PABST.

LETONNIÈRE, à Laval, envoie sa démission de membre de séance.

LEMONÉ présente quelques observations au sujet du procès-verbal. Les rectifications et additions nécessaires seront faites. La société procède ensuite à l'élection du bureau pour 1885.

SCHUTZENBERGER est élu président.

CARNOT et SILVA sont élus vice-présidents.

SCHNEIDER et ECHSNER sont réélus secrétaires.

MILLOT et MUNTZ sont réélus vice-secrétaires.

PETIT est réélu trésorier par acclamation.

ADAM est réélu archiviste.

FRIEDEL, GAUTIER, SALET, WILLM, LE CHATELIER sont élus membres du conseil en remplacement des quatre membres sortants et de M. WURTZ, décédé (1).

En conséquence, le bureau et le conseil de la Société sont renouvelés comme il suit pour l'année 1885.

Président : M. SCHUTZENBERGER.

Vice-présidents : MM. DE CLERMONT, OGIER, CARNOT et SILVA.

Secrétaires : MM. SCHNEIDER et ECHSNER.

Vice-secrétaires : MM. MILLOT et MUNTZ.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. ADAM.

Membres du conseil : MM. MOISSAN, RIBAN, HAUTEFEUILLE,



Membres du conseil non résidants : MM. ENGEL, LOIR, LE BEL, MUSCULUS.

Mémoires déposés sur le bureau :

1° Sur la formation des ptomaines dans le choléra par M. VILLIERS;

2° Sur les hydrates de sesquichlorure de chrome, par M. l'abbé GODEFROY;

3° Sur l'oxydation ménagée de l'acide homonicotianique (synthèse partielle de l'acide cinchonérique), par M. ECHSNER;

4° Contribution à l'étude des alcaloïdes, par M. ECHSNER.

M. l'abbé GODEFROY montre à la Société des échantillons de trois hydrates de sesquichlorure de chrome à 20, 12 et 8 molécules d'eau de cristallisation.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action de l'acide sulfurique sur l'iodure de cyanogène;  
par M. E. GOSSIN

L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'iodure de cyanogène ne m'a pas paru très bien établie, car l'on retrouve en général une certaine hésitation à se prononcer, de la part des auteurs qui mentionnent cette réaction. On lit, en effet, dans le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, pour ne citer que cet ouvrage, la phrase suivante : « L'acide sulfurique concentré le décompose lentement (CAZI) en précipitant l'iode; cette décomposition exigerait l'action de la chaleur, suivant Herzog. »

La décomposition de l'iodure de cyanogène, par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  a parfaitement lieu à froid, ainsi que je l'ai constaté.

Si au-dessus d'un cristalliseur contenant de l'acide sulfurique concentré, on place un récipient contenant de l'iodure de cyanogène et que l'on recouvre le tout d'une cloche, on verra bientôt les parois de celle-ci se recouvrir de longues aiguilles de CAZI. — Au bout de quelques jours, on pourra constater que non seulement les aiguilles auront disparu, mais encore qu'il en aura été de même de tout l'iodure. — L'iode de celui-ci sera venu cristalliser, sous forme de petites lamelles, au sein de l'acide sulfurique.

Sur la formation des ptomaines dans le choléra.  
par M. A. VILLIERS.

1. Depuis la découverte des alcaloïdes toxiques qui se produisent dans la putréfaction des cadavres, une hypothèse a été

des dans les organes de deux cholériques que M. Hayem voulu mettre à ma disposition. Ces deux cholériques, âgés de 63 ans, sont morts à l'hôpital Saint-Antoine, le premier après cinq jours de maladie, le second le jour même de son admission à l'hôpital, à la suite d'accidents cholériques érisés; le premier sans avoir subi d'autre traitement que des révulsions à la peau, le second sans avoir subi aucune espèce de traitement. Leurs organes étudiés 24 heures après la mort pour le premier, 12 heures pour le second, m'ont donné des résultats identiques.

Retiré par la méthode de Stas, un alcaloïde nettement érisé par sa réaction alcaline et par ses réactions chimiques. Mes recherches ont porté sur l'intestin, sur les reins, sur le foie et sur le sang du cœur. J'ai trouvé cet alcaloïde en quantité notable dans l'intestin (la quantité correspondant à au moins dixigrammes de chlorhydrate pur et cristallisé). Les reins contiennent des traces bien caractérisées; le foie et le sang, en quantités à peu près nulles.

Cet alcaloïde est liquide et possède une saveur âcre, une odeur d'aubépine assez franche.

Sa réaction sur le tournesol est nettement alcaline. C'est une base énergique qui n'est pas mise en liberté par les bicarbonates alcalins, mais seulement par les alcalis.

L'iodure de mercure et de potassium précipite en blanc ses bases libres et celles de ses sels.

L'iodure de potassium ioduré donne un précipité brun même

Le *chlorure d'or*, en blanc jaunâtre.

Le *tannin*, le *bichlorure de mercure* précipitent en blanc les solutions concentrées.

Le *chlorure de platine*, le *bichromate de potasse* n'ont pas produit de précipité.

Le *ferricyanure* et le *perchlorure de fer* ajoutés à la solution de l'alcaloïde ou de ses sels ne donnent pas immédiatement les réactions des ptomaines, et cette réaction ne se développe qu'ensuite.

L'*acide sulfurique* pur, versé sur l'alcaloïde, produit une coloration violette, légère et fugace.

Le chlorhydrate de cet alcaloïde est neutre au tournesol, et cristallise en longues et fines aiguilles transparentes, extrêmement déliquescentes.

3. J'ai étudié l'action physiologique de cet alcaloïde en solution aqueuse. Les petites quantités dont je disposais ne m'ont pas permis de faire un grand nombre d'expériences. De petites doses (1 à 2 millig.) injectées sous la peau d'une grenouille n'ont pas produit d'action bien caractérisée. Le nombre des battements du cœur d'une grenouille a été un peu diminué au début et a baissé de 39 à 34, puis est revenu à 40. Cette variation, comme on le voit, est peu marquée. Sur une autre grenouille j'ai constaté, 20 minutes après l'injection la production de mouvements musculaires, qui ont cessé rapidement, et mal caractérisés.

J'ai injecté à un jeune cobaye, ce qui me restait d'alcaloïde, la quantité correspondant à environ 6 milligrammes de chlorhydrate, dissous dans un demi-centimètre cube d'eau, en injection hypodermique sous la cuisse. Les effets physiologiques ont été cette fois très marqués. Ils consistent au début en variations périodiques des nombres des battements du cœur qui ont été pour une minute :

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Avant l'injection . . . . . | 258 |
| Cinq minutes après. . . . . | 140 |
| — . . . . .                 | 258 |
| — . . . . .                 | 150 |
| — . . . . .                 | 80  |
| — . . . . .                 | 284 |
| — . . . . .                 | 90  |
| — . . . . .                 | 252 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| Cinq minutes après . . . . . | 120 |
| — . . . . .                  | 294 |
| — . . . . .                  | 222 |
| — . . . . .                  | 270 |
| — . . . . .                  | 222 |
| — . . . . .                  | 228 |
| — . . . . .                  | 222 |
| — . . . . .                  | 222 |
| Deux jours après . . . . .   | 246 |

trois quarts d'heure après l'injection, les membres antérieurs ont été violemment secoués par un tremblement rapide qui a ensuite ensuivi les membres postérieurs et qui a disparu rapidement. L'animal s'est, dans la suite, refusé à prendre aucune nourriture, et la mort est survenue seulement quatre jours après l'injection. Après la mort, j'ai constaté des ecchymoses sous-cutanées, le cœur resté en diastole était plein de sang liquide, le cerveau était un peu congestionné.

Ainsi qu'on le voit, les résultats les plus remarquables consistent dans la variation périodique que l'on remarque au début de l'expérience, le nombre des battements du cœur qui a varié sensiblement dans le rapport de 1 à 5 et dans le violent tremblement qui a eu lieu trois quarts d'heure après l'injection.

Ainsi que je l'ai dit, l'alkaloïde se retrouve surtout dans le rein. Mais sa présence en petite quantité dans les reins et son absence presque complète dans le sang et dans le foie semblent indiquer une élimination rapide par les urines.

Je me propose de rechercher s'il ne se forme pas de même d'autres alkaloïdes, pendant la vie, dans les organes, dans un certain nombre d'autres maladies, et en particulier dans la fièvre typhoïde.

L'étude de ces alkaloïdes pourrait peut-être donner des indications utiles en thérapeutique ; peut-être, en effet, s'il est vrai que certaines maladies se terminent par un empoisonnement, pourrait-on éviter l'empoisonnement de se produire en donnant au malade d'une manière continue, un contre-poison de l'alkaloïde qui le produit, jusqu'à ce que la cause de production de ce dernier, soit éliminée, sur la nature de laquelle je ne ferai aucune hypothèse, ait disparu. Peut-être dans le choléra pourrait-on essayer l'action continue de l'eau iodée, de manière à transformer d'une manière

continue l'alcaloïde en une combinaison insoluble ou si celle-ci produit une action trop caustique sur les muqueuses de l'intestin, surtout sur celles privées d'épithélium, peut-être pourrait-on essayer l'action de l'iode d'amidon.

L'étude de ces alcaloïdes peut encore avoir un grand intérêt en toxicologie. Leur formation montre une fois de plus qu'il ne suffit pas de trouver dans les organes une matière toxique pour pouvoir conclure à un empoisonnement, et qu'il est absolument indispensable de définir la nature de cette dernière.

**Sur une modification de l'appareil de M. TISSANDIER,  
par Ch. CLOEZ.**

Dans une des dernières séances de la Société chimique, M. Tissandier a présenté un appareil à hydrogène dont le principe était l'évacuation continue du liquide acide quand il avait réagi sur le métal (fer ou zinc).

Cet appareil offrait, au dire de l'auteur, de grands avantages sur tous les appareils du même genre employés jusqu'ici principalement au gonflement des ballons.

Il présente cependant un grave inconvénient : le liquide acide arrive par la partie inférieure de l'appareil et sort à l'extrémité opposée; or, comme il est moins dense que la solution du sel métallique qui prend naissance dans la réaction, il s'ensuit que le liquide qui s'écoule doit être très notablement acide, ce qu'il faudrait éviter.

Dans quelques laboratoires, on emploie des appareils à dégagement continu dans lesquels l'acide arrive à la partie supérieure du métal; la solution du sel, plus dense, tombant au fond de l'appareil, est soutirée de temps en temps au moyen d'un robinet : c'est donc une opération intermittente.

J'ai cherché à la rendre continue, et j'y suis arrivé au moyen du dispositif suivant, qui n'est qu'une modification de l'appareil de M. Tissandier.

Une éprouvette à pied (hauteur 40 cent., diamètre intérieur 5 cent.) est remplie de zinc et fermée par un bouchon que traversent trois tubes; l'un d'eux sert au dégagement gazeux. Le tube d'arrivée de l'acide plonge jusqu'au fond de l'éprouvette, se recourbe, et remonte à la surface du zinc où il débouche.

second tube d'un diamètre un peu plus fort, plonge également jusqu'au fond de l'appareil, où il se termine en sifflet. A sa partie supérieure, il porte un autre tube de 4 centimètres de diamètre dans lequel on place un siphon dont les rebords empêchent le désamorçement. Ce tube et le siphon servent à l'évacuation du liquide acide épuisé.

L'acide acidulé qui tombe sur le zinc à la partie supérieure de l'appareil ne sortira donc de celui-ci qu'après avoir traversé toute la colonne métallique (35 cent. environ) et très promptement, ne contiendra plus d'acide libre : nous verrons plus loin ce qu'il en est.

L'appareil fonctionne d'une manière très régulière : supposons-le en marche depuis un certain temps, et par conséquent presque terminé une dissolution de sulfate de zinc. Le dégagement de gaz est incomplètement terminé, voyons ce qui se passe :

L'acide amené par un tube à robinet, tombe sur le zinc : l'hydrogène se dégage, et l'acide tombant toujours régulièrement, une certaine pression s'établit dans l'appareil. Le liquide acide épuisé monte dans le tube d'évacuation jusqu'à un niveau quelconque. A partir de ce point, faisons tomber l'acide plus rapidement. La pression du gaz augmentera, le liquide épuisé s'élèvera à un niveau supérieur, atteindra l'orifice du siphon, et tombera dehors. L'appareil est alors en *régime permanent*. La pression restera constante à l'in-

terieur de l'éprouvette, l'attaque du zinc aura lieu toujours au même niveau, au moins dans des limites très rapprochées, et le dégagement gazeux se fera avec la plus grande régularité. Diminuer brusquement la pression en ouvrant davantage le robinet agit au dégagement gazeux. Le niveau baissera dans le tube d'évacuation, et pour arriver plus rapidement au régime permanent nous serons obligé de faire couler en un temps donné une grande quantité d'acide.



On peut donc dire que, lors du régime permanent, le dégagement gazeux est proportionnel à la quantité d'acide introduit dans l'appareil.

Mais plus l'acide arrive rapidement, plus le zinc est attaqué sur une plus grande hauteur, et comme l'expérience m'a démontré que cette attaque ne doit avoir lieu que dans les  $\frac{2}{3}$  supérieurs de l'éprouvette pour que le liquide évacué soit le plus exempt d'acide libre, on voit que pour chaque appareil en particulier il est une vitesse de dégagement que l'on ne doit pas dépasser, si l'on veut utiliser tout l'acide introduit.

Mes expériences n'ont encore porté que sur un seul appareil dans lequel la colonne de zinc avait une hauteur de 35 centimètres.

J'ai déterminé 1° le rapport de l'acidité de la dissolution de sulfate de zinc évacuée à l'acidité du liquide introduit (eau 9 kil., acide sulfurique à 66°, 1 kil.) que je représente par le nombre 100;

2° Les densités du liquide évacué et de l'eau acidulée déterminant l'attaque;

3° La quantité de liquide introduit ou évacué en 20 heures (durée de l'expérience);

4° La proportion de sulfate de zinc à  $7H^2O$  contenue dans 100 centimètres cubes de la dissolution au sortir de l'appareil.

L'appareil a marché de 1 h. 30 de l'après-midi à 9 h. 30 du matin. Le régime permanent s'est établi à 1 h. 55.

Toutes ces déterminations sont résumées dans le tableau suivant :

| Heure de l'expérience. | Densité du liquide acide | Densité de la dissol. de sulfate de zinc. | Rapport des acidités. | Sulfate de zinc en dissolution dans 100cc. | Liquide introd. calculé pour 20 heures. | Liquide évacué calculé pour 20 heures. |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| 2 h 15                 | »                        | »                                         | »                     | »                                          | 41,190                                  | »                                      |
| 3 h 30                 | 1,06                     | 1,33                                      | $\frac{1,3}{100}$     | 48 <sup>re</sup> ,10                       | »                                       | »                                      |
| 4 h 30                 | id.                      | id.                                       | $\frac{1,35}{100}$    | 48 <sup>re</sup> ,20                       | »                                       | 41,900                                 |
| 5 h 35                 | »                        | »                                         | »                     | »                                          | 41,580                                  | »                                      |
| 8 h 30 <sup>mat.</sup> | »                        | »                                         | »                     | »                                          | 41,300                                  | »                                      |
| 9 h 30 <sup>mat.</sup> | 1,06                     | 1,33                                      | $\frac{1,27}{100}$    | 48 <sup>re</sup> 0                         | »                                       | 41,04 (1)                              |

(1) Ce chiffre représente le volume réel du liquide évacué en 20 heures.

Ces chiffres tendent bien à prouver que la marche de cet appareil est des plus régulières. La 3<sup>e</sup> colonne montre en outre que tout l'acide est utilisé, ce qui au point de vue économique constitue un perfectionnement notable à l'appareil de M. Tissandier.

Dans une autre série d'expériences, j'ai mesuré la vitesse d'entrée du liquide acide et la vitesse de dégagement de l'hydrogène.

J'ai trouvé pour la première vitesse des nombres compris entre 3 lit. 040 et 2 lit. 160 pour 20 heures (en réalité 2 lit. 900) et pour le dégagement gazeux 38 et 40 litres aussi en 20 heures (ces chiffres sont les limites extrêmes d'une série de déterminations faites sur une marche de 6 heures).

De ces nombres, on peut déduire que le dégagement gazeux que je n'ai pas mesuré, dans la première expérience, a dû être de 70 à 75 litres. Mais comme, ici encore, dans l'appareil dont je me suis servi, l'attaque du zinc avait lieu à 15 ou 20 centimètres du fond de l'éprouvette, je crois que, tout en conservant le liquide évacué aussi neutre que le montre le tableau précédent, il serait facile d'arriver à obtenir une vitesse de dégagement de 100 à 120 litres en 20 heures, soit 5 à 6 litres par heure.

Cet appareil peut-il remplacer celui de Deville? Évidemment non dans le cas où l'on aura besoin d'un dégagement rapide et de peu de durée. Mais il sera employé avec avantage dans les préparations où l'on doit opérer en présence d'un gaz inerte, hydrogène ou acide carbonique, préparations qui durent quelquefois un jour ou deux, et qui manquent souvent parce que le gaz n'est pas renouvelé pendant la nuit.

Or, si on ne les surveille pas, les appareils de Deville ne marchent que peu de temps, précisément à cause de la densité très forte de la solution métallique qui prend naissance. Chacun sait que pour maintenir le dégagement constant, il faut élever de plus en plus le flacon contenant l'eau acidulée. De plus cet appareil doit être de très grandes dimensions pour marcher pendant 20 ou 24 heures consécutives même avec un dégagement gazeux des moins considérables.

L'appareil que je présente aujourd'hui offre donc les défauts et les qualités inverses des appareils actuellement en usage dans les laboratoires:

- 1<sup>o</sup> Il est des plus économiques, puisque tout l'acide est utilisé;
- 2<sup>o</sup> Il peut fonctionner d'une manière régulière et continue pendant un très long espace de temps;



3<sup>e</sup> Mais pour que le liquide évacué soit neutre, le débit de cet appareil ne doit pas dépasser plus de 5 à 6 litres à l'heure (pour une colonne métallique de 35 centimètres de hauteur).

Si l'on voulait un dégagement plus rapide, il faudrait évidemment que l'éprouvette eût une hauteur et un diamètre plus considérables, mais l'on sortirait bientôt des limites qu'il faut s'imposer pour avoir un appareil commode et facilement maniable.

Nous plaçant maintenant au point de vue du gonflement des aérostats, je crois que cet appareil, avec une hauteur de 3 ou 4 mètres, présenterait de grands avantages : le dégagement gazeux pourrait être tout aussi rapide que dans l'appareil de M. Tissantier, et comme la disposition que je lui donne utilise tout l'acide introduit, le sulfate de fer retiré de la dissolution serait complètement exempt d'acide sulfurique libre, et pourrait être de suite livré à l'industrie.

**Sur l'oxydation de l'acide homonicotianique  
(synthèse partielle de l'acide cinchoméronique);  
par M. GEHSNER DE CONINCK.**

L'oxydation ménagée de la  $\beta$ -collidine au moyen du permanganate de potassium, m'a fourni un acide pyridinecarboné, homologue supérieur de l'acide nicotianique, auquel j'ai donné le nom d'acide homonicotianique.

Cet acide, qui possède la constitution  $C^5H^3Az \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CO.OH \end{smallmatrix}$ , a été soumis à l'oxydation; mon but était de transformer le groupe  $CH^3$  en carboxyle afin d'obtenir un acide pyridinedicarboné. Ce dernier acide, comme je l'ai annoncé en 1881 (*Société chimique, séance du 13 mai 1881*) devait être l'acide cinchoméronique, l'un des acides phtaliques de la série pyridique. Les résultats que j'ai obtenus en étudiant la constitution des alcaloïdes pyridiques dérivés de la brucine (1) ont confirmé une fois de plus cette présomption.

L'oxydation directe de l'acide homonicotianique a montré que la vue émise, à l'époque indiquée, sur sa constitution et sur celle de la  $\beta$ -collidine était juste.

J'ai traité l'acide homonicotianique par une solution étendue de permanganate de potassium. Lorsque la décoloration a été complète et que tout l'acide a disparu, la liqueur filtrée et con-

(1) *Bull.*, t. 42, p. 100 à 105.

venablement concentrée a été additionnée d'acétate de cuivre en solution saturée. Je n'insiste ni sur cette méthode, ni sur l'extraction de l'acide nouvellement obtenu; j'ai eu maintes fois l'occasion de décrire ces longues opérations.

Mais, dès le début, j'ai reconnu que la transformation en acide cinchoméronique était un fait accompli, car l'addition de l'acétate de cuivre a donné naissance à un sel vert intégralement soluble à froid, se précipitant aussitôt que l'on concentrait la liqueur au bain-marie pour se redissoudre de nouveau par le refroidissement.

Telle est, en effet, la propriété caractéristique du cinchoméronate de cuivre.

L'acide séparé par le procédé ordinaire présentait le point de fusion suivant:

Expérience I, 250°; expérience II, 249°; expérience III, 252-253°; expérience IV, 250°.

L'acide cinchoméronique fond en se décomposant à 250° (Hoo-gewerff et van Dorp, Skraup), à 249-251° (Weidel), à 252° (Echsner).

La moyenne des 4 expériences est de 251° pour le point de fusion; en outre, dans chacune de ces expériences, l'acide a noirci vers 245° et s'est décomposé brusquement, aussitôt arrivé à son point de fusion.

#### Analyses:

Calculé pour la formule  
 $C^7H^5AzO^4$

|     |                  | Trouvé : |       |       |       |
|-----|------------------|----------|-------|-------|-------|
|     |                  | I        | II    | III   | IV    |
| 0/0 | { C = 50,30..... |          | 50,45 | 49,80 | 49,90 |
|     | { H = 3,00.....  |          | 3,15  | 3,19  | 3,22  |
|     | { Az = 8,38..... | 8,50     |       |       |       |

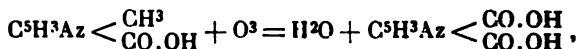
Ces résultats analytiques ont été vérifiés par l'emploi de la méthode qui m'a servi à démontrer l'existence de l'acide isonicotianique dans les produits d'oxydation des deux lutidines dérivées de la brucine (1).

0<sup>gr</sup>,310 du nouvel acide ont été décomposés par un excès de chaux pure; la pyridine a été recueillie dans un récipient fermé, puis transformée en chloroplatinate. Ce sel a été totalement modifié par l'eau bouillante, lavé, desséché à 105°, et pesé.

(1) *Bulletin*, t. 42, p. 101.

0<sup>sr</sup>,310 d'un acide pyridinedicarboné doivent fournir 0<sup>sr</sup>,146 de pyridine; or, à 0<sup>sr</sup>,146 C<sup>s</sup>H<sup>5</sup>Az correspondent 0<sup>sr</sup>,4590 du sel modifié (C<sup>s</sup>H<sup>5</sup>AzCl)<sup>2</sup> + PtCl<sup>2</sup>; j'ai trouvé pour le sel modifié, séché à 105°, le poids 0<sup>sr</sup>,4560 qui se rapproche beaucoup, on le voit, du poids théorique.

Il est donc démontré, par cette synthèse, que l'acide homonicotianique est l'un des acides toluïques de la série pyridique; il se transforme en acide cinchoméronique par l'action du permanganate de potassium,



comme les acides toluïques sont transformés dans les acides phtaliques correspondants, sous l'influence du même réactif. MM. Hoogewerff et van Dorp, en chauffant à 160-170° l'acide méthylquinoléique (acide méthyldicarbopyridique) préparé par l'oxydation de la lépidine, ont obtenu un acide méthylcarbopyridique,



qu'ils ont transformé, par une oxydation ultérieure, en acide cinchoméronique (1). Ces savants ont comparé récemment les propriétés de cet acide et de l'acide homonicotianique, et cette étude les a amenés à considérer comme identiques les deux acides préparés par des voies très différentes (*communication particulière*). Le résultat que je viens d'obtenir confirme entièrement la conclusion et les travaux de ces savants chimistes; leurs recherches comme celles qui font l'objet de la présente note établissent une analogie de plus entre la constitution des alcaloïdes pyridiques et celle des alcaloïdes quinoléiques. — (*Laboratoire de chimie organique à la Faculté des sciences, Paris, octobre-décembre 1884.*)

Correspondance russe; par M<sup>re</sup> O. DAVIDOFF.

SÉANCE DU 3/15 MAI 1884.

M. Mendéléeff parle sur le rapport qui existe entre le module de dilatation (V. ma corr. du premier fascicule du t. XVI) et la température d'ébullition absolue. En se basant sur la formule

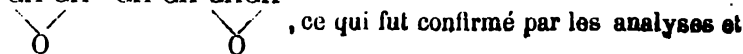
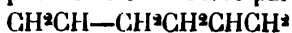
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 14, p. 645.

+ 273, c'est-à-dire que les valeurs  $y$  et  $t_1$  se déterminent l'une par l'autre. La valeur  $\frac{1}{k}$  varie pour différents liquides : ainsi pour le mercure, elle est égale à peu près à 5635; pour l'éther,  $\frac{1}{k} = 649$ ; pour les quarante-sept liquides étudiés par M. Thorpe, elle varie entre les valeurs  $\frac{1}{0,00080}$  et  $\frac{1}{0,00155}$ , c'est-à-dire entre 1250 et 645. D'après cela la température d'ébullition absolue du mercure = 2680° et des liquides étudiés par M. Thorpe entre 490 et 185°. Ainsi par exemple pour  $\text{SiCl}_4$   $k = 0,00136$   $\frac{1}{k} = \frac{1}{0,00136}$  (735 — 973) = 231°. M. Mendéléeff a trouvé 230° *Ann.*, 1861, t. 119, p. 11). La formule citée est aussi d'accord avec les valeurs obtenues pour le gaz sulfureux liquide, la température d'ébullition absolue est égale d'après les observations de MM. Sagontchevsky et Jouk à 155°; de là  $k = 0,00172$ , valeur très rapprochée de celle trouvée par M. Joule (1847)  $k = 0,0018$ .

M. Mendéléeff communique ses études sur la densité de l'hydrate normal  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de l'acide sulfurique. L'auteur a constaté que la valeur de la densité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  donnée par M. W. Kohlrausch ainsi que celle donnée par MM. Lunge et Naef n'est pas exacte; 2° que la densité donnée par M. Marignac est juste jusqu'à 10°; 3° que la densité de l'hydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fusible à +10°,5 est à 1,8371 (dans le vide à 15° par rapport à l'eau à 4°; addition d'une petite quantité d'eau ou bien de l'anhydride sulfurique augmente la densité de l'hydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et diminue sa

du pétrole américain. L'auteur a constaté pendant ses études antérieures (V. ma corr. du 3 mars 1883) que lors d'une distillation fractionnée soigneuse des portions bouillant entre 50 et 120 du pétrole de Caucase, on observe une diminution de la densité des fractions à mesure que la température s'élève de 55° jusqu'à 62°, de 80 à 90° et de 105 à 110°. L'auteur constate que le même phénomène a lieu aussi lors de la distillation du pétrole américain : ainsi la densité de la fraction bouillant à 80° est égale à 0,7347 (à 17°), à 92° — 0,7069 (à 17°) (même densité pour la fraction bouillant à 75°); ensuite, la densité augmente à mesure que la température s'élève jusqu'à 104°; à cette dernière température, elle égale 0,7543 (à 17°) et ensuite elle commence de nouveau à diminuer, et pour la fraction 115° — 117°, elle est égale à 0,7270 (à 17°) (qui est égale à la densité des fractions bouillant à 98° et à 85°); ensuite, à mesure que la température s'élève de 117° jusqu'à 125° la densité augmente de nouveau. Ce résultat montre que les particularités principales de la composition sont les mêmes pour le pétrole de Bakou et pour celui d'Amérique. Cependant, les densités des fractions bouillant à des températures égales se distinguent. Ainsi, la portion distillant à 80° obtenue du pétrole de Bakou possède la densité 0,7486 (à 17°) et celle du pétrole américain égale 0,7347 (à 17°); la densité de la portion bouillant à 100° obtenue du pétrole de Bakou est égale à 0,7607 à peu près, et celle du pétrole américain égale 0,7380 (à 17°) à peu près. Les quantités relatives des portions sont aussi différentes. L'auteur continue ses recherches.

M. *Prjybytek* parle sur un nouvel oxyde de la série  $C^4H^{10}O^2$  (le premier représentant de cette série d'oxydes est l'anhydride de l'érythrite). Cet oxyde fut obtenu par l'action de KHO sur la dichlorhydrine préparée par l'addition de l'acide hypochloreux hydraté au diallyle. La structure du nouvel oxyde doit être exprimée selon l'auteur par la formule suivante :

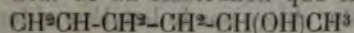


, ce qui fut confirmé par les analyses et

les réactions de cette substance. Cet oxyde est un liquide incolore, mobile, bouillant à 181-182°; étant chauffé avec l'eau, il se combine avec cette dernière en formant une substance neutre soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. C'est une érythrite hexylique  $C^6H^{10}(OH)^4$  identique probablement avec

u de leurs solutions salines, tandis qu'il retient l'oxyde de  
ans la solution. L'auteur continue ses recherches.

Lwoff annonce au nom de M. *Kablonkoff* que le glycide



a glycérine héxylque peut être



pu en traitant l'éther acétique du butallylméthylcarbinol  
w) par l'acide hypochloreux hydraté et ensuite par une solu-  
aqueuse concentrée de potasse. Ce glycide constitue un  
de très mobile, bouillant à 176-178° qui se dissout dans  
; il réduit la solution ammoniacale de l'oxyde d'argent et ne  
e pas de produit cristallin avec le bisulfite de sodium.

Menchoutkine communique la réponse de M. *Kanonnikoff*  
observations de M. Flavitsky concernant son mémoire  
e rapport entre la composition et l'énergie réfractive des  
tances.

Menchoutkine fait connaître les recherches de M. *Wittenberg*  
acide azophénylacétique. L'auteur pensant que l'acide obtenu  
M. Radziszewski (*Ber. der deut. ch. G.*, 2, 210) lors de l'action  
ulfure d'ammonium sur l'acide naphthophénylacétique symétri-  
n'est pas l'acide azophénylacétique symétrique comme le sup-  
ce dernier, a préparé cet acide en réduisant par l'amalgame  
odium l'acide nitrophénylacétique symétrique (fusible à 151°).  
ade obtenu dont les analyses répondaient à la formule  
HCH<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>Az=AzC<sup>6</sup>H<sup>4</sup>CH<sup>2</sup>CO<sup>2</sup>H, est semblable aux autres  
les azoïques; il est insoluble dans l'eau chaude, peu soluble  
s l'alcool froid (0,375 grammes dans 100 grammes d'alcool),

BaCl<sup>2</sup> à la solution du sel de potassium. L'auteur fait à présent des recherches sur l'acide azocuminique.

M. *Chéchoukoff* a obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le chlorure d'isobutényle  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$  le chlorure d'isobutylène  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  bouillant à 106-107° qui fut transformé en isobutylène-glycol et en son produit de décomposition, l'aldéhyde isobutyrique.

M. *Chéchoukoff* parle sur le chlorure de pseudobutylène bouillant à 112-114° obtenu directement du chlore et du pseudobutylène, et sur la vérification des recherches de M. Puchot sur l'action du chlore sur le butylène obtenu de l'alcool isobutylique de fermentation.

M. *Kolotoff* a étudié l'action des mono-di-et triéthylamines et de l'aniline sur l'oxyméthylène. Il a trouvé que  $(\text{C}^2\text{H}_5)^3\text{Az}$  ne réagit pas avec  $\text{CH}_2\text{O}$ ;  $(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{HAz}$  donne en agissant sur l'oxyméthylène le produit  $[(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{Az}]^2\text{CH}_2$ , liquide bouillant à 168-169°;  $\text{C}^2\text{H}_5\text{H}^2\text{Az}$  donne  $\text{C}^2\text{H}_5\text{AzCH}_2$ , liquide bouillant à 205-208°;  $\text{C}^6\text{H}_5\text{AzH}^2$  donne  $\text{C}^6\text{H}_5\text{AzCH}_2$ , substance cristalline fusible à 138°. Cette substance est identique avec celle obtenue par M. Tollens dans des conditions analogues. Par l'action de l'eau, ces substances donnent de nouveau  $\text{CH}_2\text{O}$  et les amines correspondantes.

M. *Fistchenko* annonce qu'en chauffant l'oxyméthylène avec les acides haloïdhydriques faibles (10 0/0) il se forme de l'acide formique et de l'alcool méthylique.

M. *Fistchenko* a obtenu par l'action de  $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}_5)^2$  et de  $\text{Zn}(\text{C}^3\text{H}_7)^2$  sur l'oxyméthylène, l'alcool propylique normal et l'alcool butylique normal.

M. *Lwoff* annonce que M. *Favorsky* en continuant les recherches de M. Almedingen sur la condensation des crotonylènes, a trouvé que dans l'action de la potasse caustique sur le produit de la réaction de  $\text{P}^3\text{Cl}^3$  sur  $\text{CH}_3\text{COC}^2\text{H}_3$  on peut obtenir en modifiant les conditions de la réaction ou bien le crotonylène obtenu par M<sup>116</sup> Lermontoff  $\text{C}^2(\text{CH}_3)^2$  qui donne par l'action de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  l'hexaméthylbenzine, ou bien le crotonylène de M. Bruylants  $\text{C}^2\text{H}(\text{C}^2\text{H}_5)$ . L'auteur continue ses recherches.

M. *Lwoff* annonce qu'il a obtenu en commun avec M. *Chéchoukoff*, lors de l'action de l'acide chlorhydrique faible sur l'isopropénylecarbinol  $\text{CH}_2=\text{C}.\text{CH}^3\text{CH}_2\text{OH}$  à la température ordinaire, outre le produit de la transformation isomérique

115° qui se transforme par l'action d'un excès d'eau à température ordinaire en un alcool non saturé semblable par sa composition élémentaire et sa température d'ébullition (117-118°) au isopropylcarbinol de M. D. Pavloff. Cet alcool se combine avec le brome sans dégager HBr en donnant un composé cristallin (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>OBr<sub>2</sub>); avec l'anhydride acétique, il donne un éther cristallin non saturé. Lors de l'action des acides faibles, il se transforme en pinacoline.

Pavloff suppose qu'il possède la constitution suivante :

$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ , c'est pourquoi il lui donne le nom de diméthyl-2-pénylcarbinol.

Les auteurs continuent leurs recherches pour prouver la présence de la pinacone dans les produits de la déshydratation du nouvel alcool.

Pavloff observe que les données obtenues par M. Iloupotsky sur la formation du chlorure d'isobutylène du produit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>Cl constatée par M. Chéchoukoff, et les données (non publiées) obtenues par M. Kondakoff lors de l'action du chlore sur le triméthyléthylène, font supposer que le dégagement d'HCl lors de l'action du chlore sur les hydrocarbures de type  $C_nH_{2n-2}$  de l'éthylène (probablement des types suivants :  $CR^2.CHR$  et  $CR^2.CR^2$ ) provient de la décomposition du  $C_nH_{2n}Cl_2$  formé dans la première phase de la réaction et non de la substitution directe de H par Cl. On continue les recherches dans cette direction.

Pavloff fait quelques observations sur les schémas généraux de double décomposition par rapport à la question de la succession des réactions. L'auteur pense que : 1° outre les



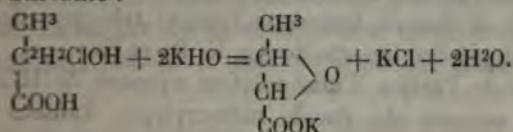
cède la synthèse  $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ phase } ABC + CD = A + BC + CD \\ 2^{\text{e}} \text{ phase } A + CD + BC = ACD + BC \end{array} \right. \text{ (III).}$  Les schémas II et III présentent l'expression des réactions de transformation double qui sont les plus simples après les réactions de double échange. On peut schématiser d'une manière analogue la succession des réactions plus complexes, accompagnées d'un nombre plus grand de transformations séparées (réactions de transformation triple, etc.).

L'auteur essaye enfin de ranger la plupart des cas de transformation isomérique sous ces trois schémas généraux, car les transformations isomériques n'étant pas accompagnées d'un changement des rapports moléculaires (rapports de volume) entre les produits initial et final, doivent être rangées dans la catégorie des réactions de double décomposition.

M. *Boutléroff* fait connaître ses recherches faites en commun avec M. *Rizza* sur l'azarone. L'azarone fut obtenu en distillant les rhizomes d'*Azaron europæum* avec la vapeur d'eau. Le rendement en azarone par rapport à la matière sèche, fut 1,26-1,4 0/0. D'après les données de l'analyse et la densité de vapeur, on doit lui assigner la formule  $C^{12}H^{16}O^3$ . L'azarone est une substance cristalline blanche, fusible à 58-59°, bouillant à 290°, ayant la densité 1,165 à 18°; 1,0748 à 60° et 1,0655 à 95° par rapport à l'eau prise à la même température. De là, le coefficient de dilatation de l'azarone liquide dans les limites de 60-95° est égal à 0,00086. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le tétrachlorure de carbone et l'acide acétique. Il réagit énergiquement avec le brome en dégageant HBr et en se transformant en une masse résineuse d'une couleur vert foncé. Lors de l'action d'une solution refroidie de l'azarone dans la même substance, le dégagement de HBr n'a pas lieu, et on obtient une masse cristalline incolore pénétrée d'un liquide vert épais. Pour en débarrasser les cristaux, on les dissout dans la ligroïne en chauffant faiblement; de cette solution, la substance se précipite sous forme de petits prismes incolores. Les données des analyses lui font assigner la formule  $C^{12}H^{16}Br^{40}$ . Lorsqu'on chauffe l'azarone avec un excès de HI, on obtient  $CH^3I$  et une substance résineuse soluble dans les alcalis; de cette solution, elle peut être précipitée de nouveau par les acides. La quantité de  $CH^3I$  obtenue, fait supposer que la molécule d'azarone renferme trois groupes  $CH^3O$ . Lors de l'oxydation de l'azarone

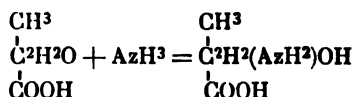
aptes. L'auteur se propose de rechercher si c'est une propriété générale pour tous les acides du type de l'acide glycidique. Pour résoudre cette question, il étudia les dérivés des acides glycidiques isomériques.

Lors de l'action de  $\text{HClO}$  sur une solution aqueuse de l'acide  $\beta$ -méthyl-glycidique, l'auteur a obtenu l'acide chloroxybutyrique qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à  $62-63^\circ$ . L'auteur a préparé les sels de zinc et de calcium. Lors de l'action de la potasse sur une solution alcoolique de cet acide, il se sépare du chlorure de potassium et il se forme le sel de potassium de l'acide  $\beta$ -méthyl-glycidique. La réaction est représentée par l'équation suivante :



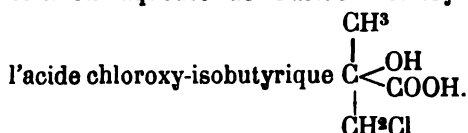
L'acide  $\beta$ -méthyl-glycidique obtenu de son sel de potassium par l'action de  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , cristallise en prismes rhombiques fusibles à  $85-86^\circ$ ; il est soluble dans l'éther et dans l'eau, est assez stable à l'air, et ne possède pas la propriété de colorer les sels de fer en rouge. Il s'additionne à l'acide chlorhydrique formant un acide chloroxybutyrique (différent de l'acide chloroxybutyrique dérivé de l'acide crotonique). Cet acide cristallise en longs prismes fusibles à  $85-86^\circ$ , est très stable à l'air, pas du tout hygroscopique et se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'auteur a préparé ses sels de zinc et de calcium; par l'action d'une solution alcoolique

L'acide bromhydrique s'additionne à l'acide  $\beta$ -méthyl-glydique aussi énergiquement que l'acide chlorhydrique en form l'acide bromoxybutyrique. Ce dernier cristallise en forme longs prismes fusibles à  $90^\circ$ , et est identique avec le m<sup>e</sup> acide obtenu par M. Kolbe lors de l'action de l'eau sur l'ac dibromobutyrique. Lorsqu'on chauffe l'acide  $\beta$ -méthyl-glydique avec de l'ammoniaque dans des tubes scellés pendant 4 heures, à  $100^\circ$ , on obtient l'acide amidoxybutyrique d'après réaction :

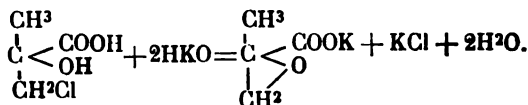


Cet acide cristallise en forme de prismes ; il est soluble de l'eau, la solution aqueuse de son sel de cuivre possède une belle couleur bleue. Avec les acides, il donne des sels bien solubles dans l'eau. L'acide  $\beta$ -méthyl-glycidique fixe les éléments de l'eau lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse pendant 5-8 heures à  $100^\circ$  en formant l'acide  $\beta$ -méthyl-glycérique. Cet acide est cristallin, fond à  $80^\circ$ , se dissout bien dans l'eau et très peu dans l'éthyl. L'auteur a préparé les sels de Ag, K, Ba et Ca.

II. Lors de l'action d'une solution aqueuse de  $\text{HClO}$  sur une solution aqueuse de l'acide métacrylique, l'auteur a obtenu



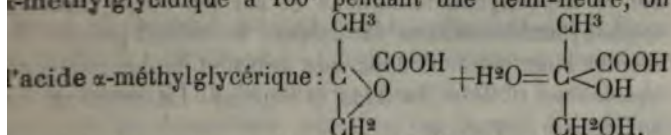
La réaction marche très énergiquement. L'acide obtenu cristallise en longs prismes fusibles à  $106-107^\circ$ . Lors de la distillation se décompose en partie, mais la plus grande partie passe à  $230-235^\circ$  sans se décomposer. L'auteur a préparé ses sels de K et de Ca. Lors de l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur l'acide chloroxy-isobutyrique, il se forme le sel potassium de l'acide  $\alpha$ -méthyl-glycidique (métoxyacrylique). La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



L'acide  $\alpha$ -méthyl-glycidique obtenu de son sel de potassium

L'acide bromoxy-isobutyrique cristallise en longs  
fusibles à 101°, bien solubles dans l'eau, l'alcool et  
il est identique avec le même acide obtenu par M. Kolbe  
l'action de l'eau sur l'acide dibromoxybutyrique. Lorsqu'on  
l'acide α-méthylglycidique avec une solution aqueuse  
à 0°) d'ammoniaque dans des tubes scellés, pendant  
heures, on obtient le sel d'ammonium de l'acide amido-  
tyrique. L'acide libre fut obtenu en décomposant son sel  
b par H<sup>2</sup>S. Il cristallise en prismes microscopiques et est  
uble dans l'eau. Cet acide est isomérique avec l'acide  
ors de l'action de l'ammoniaque sur l'acide β-méthylgly-

Il entre en réaction avec les acides en formant des sels.  
oreure C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>AzO<sup>3</sup>HCl constitue de gros prismes bien so-  
ans l'eau. Lorsqu'on chauffe une solution aqueuse de  
α-méthylglycidique à 100° pendant une demi-heure, on



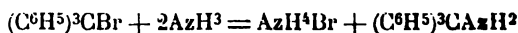
le cristallise en forme de prismes fusibles à 100° bien so-  
lans l'eau, peu solubles dans l'éther. L'auteur a préparé  
de K, Ca et Ag.

me on voit d'après ces recherches, l'acide α-méthylglyci-  
e combine avec l'eau et les acides haloïdhydriques plus éner-  
ent que l'acide β-méthylglycidique. Si l'on chauffe à 96°  
de potassium de l'acide glycidique, α-méthylglycidique et  
ylglycidique avec une même quantité d'eau dans des  
cellés, les deux premiers sels se transforment entière-

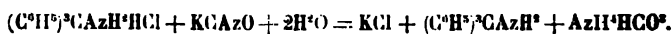
unis à l'oxygène est tertiaire (c'est-à-dire n'est pas uni à l'hydrogène) sont plus aptes aux combinaisons directes.

III. Lors de l'action de  $\text{HClO}$  sur l'acide isocrotonique, il se forme un liquide acide qui ne cristallise pas. Cet acide fut saturé par  $\text{ZnCO}_3$ . Le sel de Zn se précipite sous deux formes : l'un de ces sels était cristallin, donnant l'acide chloroxybutyrique identique avec celui qu'on obtient lors de l'action de  $\text{HCl}$  sur l'acide  $\beta$ -méthylglycidique ; l'autre sel de zinc présentait une masse résineuse. L'acide obtenu du dernier sel constitue un liquide qui n'est pas apte à cristalliser. Lors de l'action de la potasse alcoolique, il donne le sel de l'acide oxydo-éthylène-acétique (nommé auparavant par l'auteur l'acide butylglycidique). L'acide libre obtenu de ce sel, constitue un liquide épais. Il fixe les éléments de l'eau en formant un acide semblable d'après les propriétés à l'acide décrit par M. Hanriot sous le nom d'acide butylglycérique. Lors de l'action de  $\text{HCl}$  sur l'acide oxydo-éthylène-acétique, il se forme l'acide chloroxy-isobutyrique identique avec l'acide chloroxy-isobutyrique cité plus haut dont le sel de zinc est cristallin. L'auteur continue ses recherches.

M. D. Pavloff parle au nom de MM. Hémilian et Silberstein sur le triphénylamidométhane et sur les corps analogues. Le triphénylamidométhane fut préparé en faisant passer le gaz ammoniac bien desséché dans une solution du bromure de triphénylcarbinol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$  dans la benzine. La réaction est représentée par l'équation :



Le triphénylamidométhane cristallise en forme d'aiguilles incolores, fusibles à  $103^\circ$ , se décomposant lors de la distillation. Il est bien soluble dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme et l'éther, peu soluble dans l'alcool froid et insoluble dans l'eau. Les auteurs n'ont pu obtenir l'urée substituée correspondante lors de l'action d'une solution aqueuse de cyanate de potassium sur une solution du chlorure du triphénylamidométhane. La réaction est représentée par l'équation :



Aussi ils n'ont pu obtenir la sulfurée substituée correspondante lors de l'action du sulfure de carbone sur une solution alcoolique du triphénylamidométhane à  $140^\circ$ , de même qu'en présence

25 alcooliques des sels du triphénylamidométhane à la nature ordinaire. Si l'on fait bouillir une solution aqueuse de triphénylamidométhane avec l'azotite de potassium, gaze de l'azote et il se forme du triphénylcarbinol

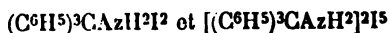


qu'on chauffe doucement le triphénylamidométhane avec l'acétyle ou bien l'anhydride acétique, on obtient le triphénylamidométhane  $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CAzHC}^2\text{H}^3\text{O}$ , qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 207-208°. Les auteurs ont obtenu une base secondaire  $[(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{C}]^2\text{AzH}$ , en faisant le bromure de triphénylcarbinol  $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CBr}$  sur le triphénylamidométhane ; mais ils n'ont obtenu que le bromure du triphénylamidométhane  $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CAzH}^2\text{HBr}$  et le triphénylcar-

binol. Les dérivés méthylés du triphénylamidométhane furent obtenus par l'action de la méthylamine et de la diméthylamine sur une solution du bromure de triphénylcarbinol dans la benzine. Le triphénylamidométhane cristallise en forme de prismes à 73° et le diméthyltriphénylamidométhane en forme de lames fusibles à 97°. Ils forment des sels solubles dans l'eau et peu solubles dans l'eau. Les solutions aqueuses de ces sels, quand elles sont chauffées, se décomposent en engendrant le triphénylcarbinol. Lors de l'action d'une solution d'aniline dans la benzine sur une solution du bromure de triphénylcarbinol dans le même solvant, on obtient le phényltriphénylamidométhane



Les réactions ci-dessus mentionnées montrent que le triphénylamidométhane ainsi que ses analogues possèdent un caractère faiblement basique. Ils ne donnent pas de produits de substitution par l'action du brome et de l'iode, mais ils forment des produits d'addition. Ainsi, lors de l'action de l'iode sur le triphénylamidométhane, on obtient deux composés :



et lors de l'action du brome, le composé  $(\text{C}^6\text{H}_5)^3\text{CAzH}^{12}\text{Br}^2$ . Lors de l'action du chlore, il y a décomposition et l'on obtient le triphénylcarbinol et le chlorure d'ammonium. Les produits de l'action des halogénures sur le méthyl- et le diméthyltriphénylamidométhane, sont moins stables ; le méthyltriphénylamidométhane donne lors de l'action de l'iode, le composé  $[(\text{C}^6\text{H}_5)\text{CAzH}^{12}\text{CH}_3]^{17}\text{I}^2$ , et le diméthyltriphénylamidométhane un composé contenant plus de quatre atomes d'iode.

Lors de l'action du brome sur le phényltriphénylamidométhane, il se forme le bromure de la dibromaniline, le triphénylcarbinol et une petite quantité de dibromaniline libre ; et avec l'iode, il se forme un produit cristallin renfermant 51 0/0 d'iode.

MM. *Menchoutkine* et *Konovaloff* annoncent qu'ils ont entrepris des études sur la décomposition et la dissociation des corps à l'état gazeux. En faisant des recherches sur l'acétate et le chlorure d'amyle tertiaire, ils ont constaté : 1° la dépendance de la décomposition (qui va à 183° très lentement) du temps, et 2° que les corps en forme de poudre, manifestent une grande influence sur la vitesse de la décomposition ; ainsi, sous l'influence d'une petite quantité d'asbeste, la décomposition finit en quelques minutes. Une influence semblable est exercée par les ampoules fermées à l'émeri. Les auteurs continuent leurs recherches.

M. *Mendéléeff* parle au nom de M. *Potiltzine* sur le déplacement du chlore par le brome, et sur l'explication que l'auteur donne aux réactions accompagnées d'une absorption de chaleur. L'auteur a déjà prouvé par ses études (*J. de la Soc. ch.*, t. VIII, p. 193 ; t. XI, p. 413 ; t. XIII, p. 183, 289 et 415) que lors de l'action du brome à une température élevée sur les chlorures anhydres des métaux pris en rapports équivalents, la quantité du chlore déplacé par le brome est en proportion directe avec les poids atomiques et en proportion inverse avec le carré de leur

que 3,82 0/0 du chlore fut remplacé par le brome dans le  
de cobalt et 3,66 0/0 dans le chlorure de nickel.

Le déplacement du chlore par le brome ne peut pas être expli-  
quer le principe du travail maximum, car lors de la combinai-  
son du chlore avec les métaux, il se dégage plus de chaleur que  
dans la combinaison du brome avec ces derniers.

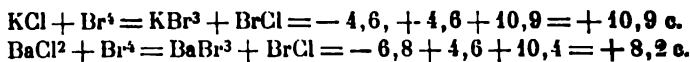
Berthelot explique ce fait par la formation, lors de la réac-  
tion du brome sur les chlorures, du chlorure de brome et des  
bromures métalliques. Selon l'auteur, il est impossible d'ac-  
cuser une pareille explication; premièrement, il est difficile  
de croire que les combinaisons telles que  $\text{BrCl}$  et les perbro-  
mures métalliques qui se décomposent à la température ordinaire  
ne se forment et existent à 300-450°.

En second lieu: comme en présence d'un grand excès de brome,  
la formation des perbromures métalliques doit être très petite,  
la réaction devrait être proportionnelle à la masse du brome  
et qui n'est pas d'accord avec les expériences de l'auteur.  
Il a été trouvé, par exemple, pour le chlorure de baryum que la  
quantité centésimale du chlore déplacé, augmente régulièrement  
avec l'augmentation de la quantité de brome jusqu'à ce que cette  
quantité devienne égale à 35 équivalents, et ensuite, tantôt elle  
diminue et tantôt elle augmente avec l'augmentation de la quantité  
de brome.

En troisième lieu: comme la réaction est déterminée par la forma-  
tion de substances qui se décomposent à une température  
élevée, la quantité du chlore déplacé devrait diminuer avec l'élé-  
vation de la température. Mais l'expérience montre tout à fait le  
contraire. Ainsi, à 500°, la quantité du chlore déplacé dans



faut admettre leur formation à la température ordinaire ; ainsi, les réactions du déplacement du chlore par le brome dans  $\text{KCl}$  et  $\text{BaCl}_2$ , par exemple, doivent aller à la température ordinaire étant accompagnées d'un dégagement de chaleur :



Cependant, d'après les expériences faites par l'auteur, le brome n'agit presque pas du tout à froid sur les chlorures métalliques anhydres, de même que sur leurs solutions aqueuses. N'admettant pas l'explication de M. Berthelot, l'auteur propose une autre explication de l'existence des réactions endothermiques, s'opérant pour ainsi dire d'elles-mêmes. On sait que pour que la chaleur effectue un travail, il est nécessaire, premièrement, qu'elle passe d'un corps plus chaud dans un corps plus froid, et secondement, que la quantité de la chaleur présente dans un système corresponde au travail qu'elle effectue. Or, la première condition est remplie dans chaque système de molécules, car, comme on le sait, les molécules d'un système à la température et la pression donnée ne possèdent pas toutes une même vitesse (les composantes des vitesses des molécules peuvent varier de 0 à  $\infty$ ), c'est-à-dire qu'il y a toujours quelques molécules ayant une température plus élevée que les autres. A cause du second principe, les réactions qui vont d'elles-mêmes n'ont lieu, en effet, qu'à des températures déterminées ; ainsi, à des températures basses, n'auront lieu que les réactions absorbant peu de chaleur. Par exemple, le brome déplace le chlore du  $\text{AgCl}$  à la température ordinaire, tandis que pour  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{BaCl}_2$ , la réaction ne peut être constatée qu'à  $100^\circ$  et à des températures plus élevées. Si le choc réciproque des molécules de deux corps différents produit un travail chimique accompagné d'un dégagement de chaleur, cette dernière contribue à l'accélération de la réaction. La réaction ira jusqu'à la fin si la quantité de la chaleur dégagée n'est pas suffisante pour produire la transformation inverse. Tandis que si une réaction endothermique s'effectue aux dépens de l'énergie thermique des molécules, elle ira lentement ; mais à mesure que les molécules dépenseront leur énergie thermique pour le travail de la transformation chimique du système, ce dernier empruntera de la chaleur au milieu qui l'entoure. Ainsi la stabilité d'un système de corps agissant l'un sur l'autre est déterminée par une sorte d'équi-

libre entre la quantité de chaleur que le système possède dans le moment donné apte à produire un travail et la quantité de travail des forces moléculaires. En particulier, la valeur des transformations chimiques d'un système dépendra des poids atomiques ou moléculaires des corps agissants, de leur équivalence et du nombre des molécules dans le volume donné (de la masse).

M. Lubavine présente une note de M. *Bévade*, sur la solubilité du carbonate de lithium. L'auteur trouva que 100 parties d'eau dissolvent :

|                                             |                                              |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| à 0°...1,539 p. de $\text{Li}^2\text{CO}^3$ | à 50°...1,181 p. de $\text{Li}^2\text{CO}^3$ |
| à 10°...1,406 .....                         | à 75°...0,866 .....                          |
| à 20°...1,329 .....                         | à 100°...0,728 .....                         |

A 102° (lorsqu'on fait bouillir pendant un quart d'heure) — 0,796 parties et (en faisant bouillir pendant une demi-heure) — 0,955 parties.

On voit que la solubilité de  $\text{Li}^2\text{CO}^3$  diminue avec l'élévation de la température jusqu'à 100°, et après elle augmente, ce qui est dû à la formation d'un sel basique qui est moins soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

M. *Mihailoff* parle : 1° sur les substances colorantes animales. En traitant l'acide glycocholique par un excès d'acide sulfurique concentré en présence de l'acide acétique, l'auteur a obtenu des solutions d'une couleur jaune orangé, possédant une fluorescence verte foncée. Lors de l'addition à ces solutions d'une solution saturée de  $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$  et du même sel sec, il se précipita une substance colorante qui constituait, d'après ses réactions, la biliverdine. La solution contenait le reste de l'urobiline, non encore transformée en biliverdine. Ainsi, lors de la réaction de M. Adamkiewitch sur l'acide glycocholique, on obtient une substance contenant de l'azote et possédant les propriétés de la biliverdine. Lors de cette même réaction sur les substances albuminoïdes, l'auteur a obtenu de l'urobiline (Voy. ma corr. du 2/14 février 1884), ce qui provient de ce que lors de l'action de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  sur les substances albuminoïdes, il se dégage de l'acide sulfhydrique qui ne permet pas à l'urobiline de se transformer en biliverdine. La biliverdine ne fut pas, jusqu'à présent, convertie en urobiline. En ajoutant une quantité calculée de  $(\text{AzH}^4)\text{HS}$  à des solutions légèrement acides de biliverdine, l'auteur a réussi à transformer cette dernière en urobiline.

2° Sur une nouvelle réaction des substances albuminoïdes et de leurs dérivés contenant du soufre et de l'azote. En ajoutant la substance contenant l'azote et le soufre à une solution du sulfate ferreux, puis en traitant le mélange par l'acide sulfurique concentré et en y versant une quantité minime de l'acide nitrique, on remarque, à côté des anneaux bruns du sel de l'oxyde ferrique, des anneaux d'une couleur rouge de sang de sulfocyanate de fer. Cette réaction est aussi sensible que les autres réactions employées pour découvrir la présence des matières albuminoïdes.

M. Goloubeff présente les résultats du dosage du chlore et de l'acide sulfurique dans l'eau de la Néva.

M. Ischelzoff communique, au nom de M. Mankowsky, un travail sur la quantité de soufre contenu dans la pyroxyline. La pyroxyline, bien lavée par l'eau (étant oxydée par l'acide nitrique), contient 0,367 0/0 d'acide sulfurique, dont 0,238 0/0 se trouve sous forme de sulfate. Cette quantité peut s'élever jusqu'à 1 0/0 si la pyroxyline n'est pas lavée préalablement. L'auteur continue ses recherches.

M. Ischelzoff parle sur la théorie de l'onde mécanique qui se forme lors de la détonation et dont l'idée fondamentale fut déjà énoncée par M. Berthelot et les autres auteurs. Le cinquième fascicule du tome XVI du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1° Sur les huiles d'alizarine, par M. Loukianoff. Les recherches faites en commun avec M. Stantchynsky donnèrent le résultat suivant. Toutes les huiles d'alizarine sont composées principalement des sels des métaux alcalins, des acides gras ordinaires (acides oléique et ricinoléique) et des acides sulfoconjugués (les premiers prédominent ordinairement sur les seconds). En ce qui concerne les acides gras qui se dégagent lors de la décomposition des acides sulfoconjugués, l'auteur suppose que ce ne sont ni des oxyacides, ni des hydro-acides (comme le pense M. Fremy), mais que ce sont probablement des acides gras ordinaires ou leurs isomères.

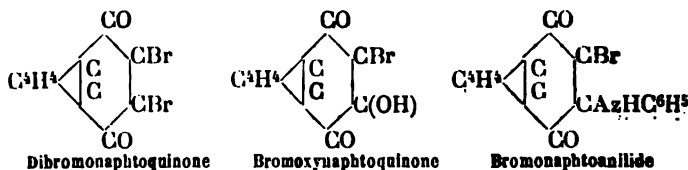
2° Sur la dépendance des phénomènes photochimiques de l'amplitude des ondes lumineuses, par M. Timiriacheff. L'auteur émet l'opinion que les phénomènes photochimiques dépendent de l'amplitude de l'onde lumineuse; les réactions énergiques (comme par exemple la décomposition de  $\text{CO}_2$ ) sont effectuées par les ondes possédant une grande amplitude, et les réactions moins

décolorent vite la chlorophylle, de même que ce sont décomposent  $\text{CO}_2$ .

sur l'action de l'iode d'éthyle sur l'azobenzoate d'ar-  
M. Goloubest.

l' $\alpha$ -naphtoquinone et sur ses dérivés, par M. Miller.  
toquinone fut préparée de la manière suivante : On verse  
une solution froide de 100 grammes de naphthaline  
grammes d'acide acétique (99 0/0) à une solution re-  
400 grammes d'acide chromique dans 740 grammes  
cétique (80 0/0), et l'on abandonne le mélange à la tem-  
de 15-20°. Dans trois jours, la réaction est finie; on  
l' $\alpha$ -naphtoquinone par 8,5 litres d'eau; le précipité,  
l'eau et desséché, est purifié par la cristallisation dans  
le (bouillant de 85° à 120°). Le rendement est égal à  
la naphthaline prise. La dibromonaphtoquinone fut ob-  
ar l'action du brome, en présence de l'iode, sur une  
de l' $\alpha$ -naphtoquinone dans l'acide acétique à une tem-  
peu élevée; elle présente de longues aiguilles jaunes,  
à 218°, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le pétrole  
e acétique à la température ordinaire, un peu plus à la  
ture élevée. La dibromonaphtoquinone est très stable  
port à l'action des oxydants; ainsi elle peut cristalliser  
un changement dans l'acide azotique fumant chaud.  
l'ébullition d'une solution alcoolique de la dibromonaph-  
one avec l'aniline, on obtient la bromonaphtoanilide, qui  
se en paillettes rouges, fusibles à 194°, peu solubles dans  
l'éther et l'acide acétique. Lorsqu'on chauffe la bromo-  
nilide avec une solution aqueuse de carbonate de sodium

possède les propriétés d'un acide et donne, lors de l'action, des carbonates alcalino-terreux, des sels bien cristallisés, vivement colorés, dont la plupart sont peu solubles. Pour déterminer la constitution des dérivés ci-dessus mentionnés, l'auteur soumit la bromoxynaphtoquinone à l'action de l'acide azotique et obtint l'acide phtalique. De là la constitution des dérivés obtenus qui doit être, d'après l'auteur, la suivante :



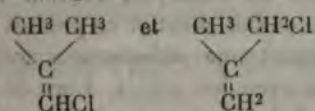
L'auteur continue ses recherches.

5° *Séparation du strontium en présence du calcium par le procédé de M. Sidersky, par M. Bogomoletz.* En étudiant le procédé de M. Sidersky, l'auteur parvint aux conclusions suivantes : 1° Pour séparer tout à fait le strontium du calcium dans une solution neutre par le mélange du sulfate et de l'oxalate d'ammonium pris en proportions désignées par M. Sidersky, il est nécessaire d'opérer la réaction à une température élevée; 2° la séparation par le même mélange dans une solution acide ne présente au fond que le procédé ordinaire de M. Rose.

6° *Sur quelques sels de l'acide mésotartrique, par M. Prjybytok.* D'après les recherches de l'auteur, l'acide mésotartrique dérivé de l'érythrite est absolument identique avec l'acide mésotartrique obtenu avec l'acide tartrique droit. L'acide mésotartrique cristallise en longs prismes, de la composition  $C^4H^6O^6 + H^2O$ , qui, après avoir perdu leur eau, fondent à 139°. Son sel de chaux possède la composition  $C^4H^4O^6Ca + 3H^2O$ , est bien soluble dans l'eau bouillante (d'après Anschütz et Kékulé, 0,125 parties dans 100 parties d'eau) et un peu moins dans l'acide acétique à 100° (d'après l'auteur, 0,085 parties dans 100 parties d'acide acétique de 99 1/2 0/0). Le sel d'argent est un précipité blanc, de la composition  $C^4H^4Ag^2O^6 + H^2O$ . Le sel de plomb est un précipité blanc amorphe, de la composition  $C^4H^4PbO^6 + H^2O$ . Le sel acide de potassium possède la composition  $C^4H^5KO^6$  et cristallise très bien. L'auteur a tâché de décomposer l'acide mésotartrique en acides tartriques gauches et droits en jetant un ou deux cristaux

xième fascicule du tome XVI du *Journal de la Société chimique* renferme les mémoires suivants :

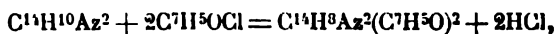
*Recherches sur les produits de la réaction du chlore sur les butylènes*, par M. Chéchéoukoff. Lors de l'action du chlore sur l'isobutylène dans de diverses conditions, l'auteur obtient toujours un dégagement de HCl. Après plusieurs distillations fractionnées, la plus grande partie du produit obtenu bouillait à 62-78°. Cette partie fut partagée ensuite en deux fractions : l'une bouillant à 62-65°, et l'autre, trois fois plus grande, bouillant à 72-75°. Toutes les deux renfermaient une même quantité de chlore, elles renfermaient deux isomères C<sup>4</sup>H<sup>7</sup>Cl. Celui qui bout à 62-65° est le chlorure d'isocrotyle, ce qui fut constaté par sa facilité de se dissoudre dans l'eau (lorsqu'on chauffe le mélange à l'ébullition dans des tubes scellés) en formant l'aldéhyde isocrotylique et de former l'éther éthylisocrotylique (bouillant à 92-94°) sous l'action de l'éthylate de sodium. Le second isomère, bouillant à 72-73°, ne se dissout pas dans l'eau chaude et donne, lors de l'action de l'éthylate de sodium, un éther éthylique bouillant à 92-94°. Comme l'isobutylène peut donner deux dérivés monosubstitués isomériques :



le premier constitue le chlorure d'isocrotyle, la seconde doit représenter la constitution du produit bouillant à 72-73°, à qui l'on peut donner le nom de chlorure d'isobutényle. Ce dernier se forme principalement lorsque la réaction a lieu à

de cet alcool), bouillant à 112-113°,5, l'isopropénylecarbinol. En chauffant cet alcool avec l'anhydride acétique, l'auteur a obtenu un éther non saturé, bouillant à 119-120°, et s'additionnant facilement au brome. Lorsqu'on chauffe l'isopropénylecarbinol avec une quantité minime d'un acide quelconque, il se transforme en aldéhyde isobutyrique. Le gaz iodhydrique transforme cet alcool à 0° en iodure de butyle tertiaire. Lors de l'action de la potasse alcoolique à 140-150° sur le chlorure d'isobutényle, ce dernier ne fournit pas un hydrocarbure correspondant, mais il se transforme en éther éthylique. Lors de l'action de l'acide chlorhydrique à 100°, le chlorure d'isobutényle donne le chlorure d'isobutylène  $C^4H^8Cl^2$ , bouillant à 106-107°, qui se transforme avec du carbonate de potassium, en isobutylèneglycol, bouillant à 177-178°. En faisant agir le chlore sur le pseudobutylène pur (obtenu de l'iodure de l'alcool butylique secondaire), l'auteur n'a obtenu que le produit d'addition, — le chlorure de pseudobutylène bouillant à 112-114°; le dégagement de HCl n'a pas eu lieu. Enfin, l'auteur confirme les faits observés déjà par M. Konvaloff, que le butylène obtenu par la méthode de M. Perchof n'est point un produit homogène, mais un mélange de l'isobutylène avec le pseudobutylène. L'auteur continue ses recherches.

2° *Sur la réduction de l'isodinitrobenzyle*, par M. Goloubeff. Lors de l'action de l'étain et d'une solution alcoolique de l'acide chlorhydrique sur l'isodinitrobenzyle, il se forme un produit cristallin, soluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillant, auquel, d'après les données de l'analyse, l'auteur assigne la formule  $C^{14}H^{10}Az^2$ . Lorsqu'on fait chauffer ce produit avec de la potasse alcoolique, on obtient une substance amorphe. Le composé ne se combine pas avec les acides. Lors de l'action d'un petit excès de chlorure de benzoyle sur ce corps à 100°, il se dégage HCl et il se forme un produit cristallin fusible à 239°,5-240°,5; la réaction s'effectue d'après l'équation :



ce qui fut confirmé par la détermination de la quantité de HCl dégagé. La soude alcoolique décompose le produit benzoyle à l'ébullition en acide benzoïque et  $C^{14}H^{10}Az^2$ . Le produit benzoyle se dissout dans la benzine en formant un produit d'addition  $C^{14}H^8Az^2(C^7H^5O)^2 + C^6H^6$  qui est très instable. La réaction avec le chlorure de benzoyle montre que le produit

$C^{14}H^{10}Az^2$  renferme deux atomes d'hydrogène qui peuvent être substitués par le résidu d'un acide; la constitution de ce corps

est donc, d'après l'auteur, la suivante :  $\begin{array}{c} CC^6H^4AzH \\ | \\ CC^6H^4AzH \end{array}$

3° *Sur la succession des réactions* (introduction), par M. Lwoff (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

4° *Sur les constantes de l'affinité chimique*, par M. Ostwald.

5° *Sur les acides glycidiques*, par M. Mélikoff (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

6° *Sur le déplacement du chlore par le brome et l'explication des réactions accompagnées d'absorption de chaleur*, par M. Potilitzine (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

7° *Sur l'azarone*, par MM. A. et Boulléroff (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

8° *Sur un nouvel appareil servant à la détermination de la chaleur spécifique*, par M. L.

9° *Sur les matières colorées animales* (second mémoire), par M. Mihailoff (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

10° *Une nouvelle réaction pour les matières albuminoïdes et leurs dérivés contenant de l'azote et du soufre*, par M. Mihailoff (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

11° *Sur l'acide azophénylacétique symétrique*, par M. Wittenberg (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

12° *Sur la solubilité du carbonate de lithium dans l'eau*, par M. Bévade (Voy. ma corr. du 3/15 mai).

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE MINÉRALE.

**Sur un sel ammoniac iodifère naturel**; par M. A. DAMOUR (1).

La houillère embrasée de la Ricamarie, près Saint-Étienne, a donné entre autres produits de sublimation un chlorhydrate d'ammoniaque remarquable en ce que l'analyse y décèle 0,26 0/0 de mure et d'iodure d'ammonium remplaçant le chlorure.

L. B.

(1) *Bull. Soc. Min.*, 1884, t. 7, p. 347.

NOUV. SÉR., T. XLIII, 1885. — SOC. CHIM.

9



**Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates ;**

par M. ER. MALLARD (1).

L'auteur constate d'abord que l'évaporation spontanée d'une solution de *chlorate de sodium* fournit indépendamment des cristaux cubiques connus, d'autres cristaux rhomboédriques répondant comme les précédents à la formule  $\text{NaClO}_3$ . Ces cristaux sont très instables et se transforment en un agrégat de cristaux cubiques au contact d'un cristal cubique de chlorate.

Les rhomboèdres possèdent un angle de  $105^\circ 9'$ ; ils sont isomorphes avec le *nitrate de sodium* et peuvent cristalliser avec ce dernier sel en proportions indéterminées.

Les mêmes faits ont été constatés sur le *bromate de sodium*



M. Mallard examine ensuite le *chlorate de potassium* et fait remarquer que ce sel, quoique clinorhombique, présente sous ses faces de clivage  $p$   $b$   $1/2$  une forme extrêmement voisine d'un rhomboèdre peu différent de celui du nitrate de sodium.

Il constate l'isomorphisme du chlorate de potassium : 1° avec le chlorate de sodium rhomboédrique ; 2° avec l'azotate de potassium rhomboédrique. Ces sels peuvent cristalliser ensemble en proportions indéterminées.

L. B.

**Sur la métallurgie du cuivre par la méthode galloise :**

par M. A.-M. LÉVY (2).

Nous signalons cet important mémoire à l'attention des lecteurs spéciaux (3).

**Recherches sur l'acide bismuthique ; par M. C. HOFFMANN (4).**

L'auteur a soumis à une nouvelle étude les circonstances dans lesquelles se produit l'acide bismuthique  $\text{BiO}^3\text{H}$  (anhydride  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) et les bismuthates de bismuthyle. Il a répété les expériences de Arppo, Bøedeker et autres (5) en variant les conditions.

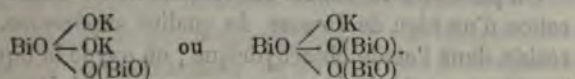
(1) *Bull. Soc. Min.*, 1884, t. 7, p. 349.(2) *Revue universelle des mines et de la métallurgie* etc., t. 48 (septembre et octobre 1884), p. 286 à 340.(3) La *Revue universelle* est déposée à la bibliothèque de la Société chimique.(4) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 110 à 136.(5) Voir *Dictionnaire de chimie de M. Wurtz*, t. 4, p. 610.

n. Sa teneur en potassium est d'autant plus forte que l'on a employé une potasse plus concentrée. L'ébullition avec l'eau abaisse la teneur en potassium et le produit prend une nuance plus claire. Le traitement par l'eau chargée d'acide carbonique enlève presque toute la potasse au produit qui prend alors une couleur *châle clair*.

Tous ces bismuthates potassiques sont anhydres. Traités par l'acide acétique, ils laissent du bismuthate de bismuthyle  $\text{Bi}^3 = \text{BiO}^3(\text{BiO}) + \text{Bi}^2\text{O}^3$ , de couleur *orangée*.

L'acide azotique bouillant les transforme en  $\text{Bi}^4\text{O}^8$  [ou  $\text{BiO}^3(\text{BiO})$ ], de couleur *jaune brun*.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur l'hydrate de bismuth en présence d'une lessive de potasse chaude, de concentration telle qu'elle cristallise par le refroidissement, on obtient des combinaisons d'un *jaune d'ocre* ou *rouge*, qui sont des *bismuthates basiques de potassium et de bismuthyle*, par exemple :



Quant au mode de production de l'acide bismuthique, signalé par Bodecker et Deichmann, et consistant à ajouter une solution d'azotate de bismuth à une solution concentrée de cyanure de potassium, l'auteur l'a reconnu complètement erroné; le corps qui précipite est de l'hydrate de bismuth ordinaire; celui-ci ne prend une coloration brune que lorsque le cyanure est mélangé avec le sulfocyanate de potassium; le produit est alors mélangé de bis-sulfure  $\text{Bi}^2\text{S}^2$ .

ED. W.

de préparer le magnésium par réduction de son oxyde au moyen de charbon.

Le magnésium a été employé à l'état d'oxyde, de carbonate, de tartrate, le carbone à l'état de charbon de bois, de charbon de sucre ou de noir de fumée. Le mélange a été chauffé au rouge blanc dans un four Perrot en se servant d'un appareil analogue à celui employé pour la distillation du zinc. Les résultats ont été absolument négatifs. Dans ces conditions on n'obtient pas trace de magnésium.

G. DE B.

---

### CHIMIE INDUSTRIELLE

---

**Sur l'emploi des résidus de fer-blanc; par M. Ed. DONATH (1).**

Les résidus de fer-blanc, convenablement divisés sont soumis à l'ébullition prolongée dans des chaudières en fer avec de la soude caustique et du peroxyde de manganèse pulvérisé; l'étain entre en dissolution; on évapore jusqu'à consistance de pâte. On ajoute de l'eau, on laisse déposer, on filtre et on acidifie légèrement avec de l'acide acétique. Il se sépare de l'oxyde stanneux qui se dépose complètement en faisant bouillir.

On peut encore utiliser les résidus de fer-blanc pour la préparation d'un bleu de Prusse de qualité supérieure. On dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique; on oxyde la liqueur en faisant bouillir avec de l'acide nitrique et on précipite par le ferrocyanure de potassium. Le bleu de Prusse ainsi obtenu est plus vif que les plus beaux bleus de Paris.

G. DE B.

**Sur la fabrication du coke et l'utilisation des produits de distillation de la houille; par M. W. SMITH (2).**

On se sert actuellement pour la fabrication du coke destinés aux usages métallurgiques de trois espèces de formes différentes.

Dans la première catégorie on range les fours où l'on n'utilise les gaz qui se dégagent par la distillation de la houille, ni directement en les condensant, ni indirectement comme combustible. Exemple: le four *Beehive*.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 253, p. 206.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 252, p. 36.

La deuxième catégorie comprend les fours où on utilise les gaz comme combustibles. Exemple : les fours *Oppolt* et *Coppée*.

Finalement les fours de la troisième catégorie permettent de recueillir et de condenser les produits de la distillation. Nous citerons ici le four Jameson et le four Simon-Carvès. Dans le premier, l'air a accès et détermine la combustion d'une partie de la houille. Dans le four Simon-Carvès, au contraire, qui est fermé, il se fait une véritable distillation sèche de la matière.

Le four Beehive fournit un coke d'excellente qualité pour les usages métallurgiques; en revanche il donne lieu à la perte de tous les produits volatils.

Si on remplace le fond massif du four Beehive par une paroi percée de trous et munie de tubes abducteurs, on arrive au four Jameson. Les tubes communiquent avec un appareil de condensation. Chaque four est muni d'un robinet qui permet de l'isoler des autres.

D'après les indications de l'inventeur, 1 kilogramme de houille donne 1,4-4 kilogrammes d'ammoniaque et 27-70 litres de goudron.

Ce goudron a une densité de 0.960. Il ne renferme que des traces de toluène, de xylène. On n'y trouve ni benzine ni naphthaline ni anthracène. La partie principale est constituée par des hydrocarbures de la série du méthane bouillant à 250-350°. Ces **corps n'ont qu'une valeur très faible au point de vue de leurs propriétés éclairantes et lubrifiantes. Ils ne sont pas fluorescents. Les parties qui bouillent vers 400 renferment des quantités notables d'une paraffine fusible à 58°. — En outre on trouve dans le goudron des phénols supérieurs bouillant de 250-300° et au-dessus. Quelques-uns de ces phénols se dissolvent dans les alcalis en donnant des colorations rouges et bleues; à ce point de vue ils présentent certaines analogies avec l'acide eupittonique dérivant du goudron de bois, de Reichenbach.**

En résumé, pour l'emploi du four Jameson on obtient des goudrons qui, quelque intéressants qu'ils soient au point de vue scientifique, ne présentent qu'un intérêt industriel médiocre.

Les résultats que donne le four Carvès sont tout autres. Dans ces appareils la température atteint jusqu'à 3000°, la charge très considérable de 4 1/2 tonnes est très haute (2 m. environ) et d'une faible largeur (50 cm.) ce qui permet d'échauffer la masse d'une manière régulière; la matière s'agglomère tout comme dans les

cornues à gaz, mais grâce à la lenteur avec laquelle l'échauffement a lieu et grâce à la pression considérable exercée par les couches supérieures, on arrive à un coke très compact. En outre il est évident qu'en opérant la décomposition sur cette grande échelle et sur une certaine pression de gaz les vapeurs de goudron se décomposent complètement à la température élevée qui règne dans le four et remplissent les pores du coke en augmentant le rendement et en donnant un produit très dense.

En résumé le coke obtenu dans les fours Carvès peut se mesurer avec les meilleurs cokes du four Beehive et est bien supérieur au coke obtenu dans le four Jameson.

Passons maintenant aux produits secondaires obtenus d'après le procédé Carvès : l'ammoniaque et le goudron.

L'eau ammoniacale présente une concentration assez grande et est vendue aux mêmes prix que l'eau de gaz.

Les vapeurs produites par la distillation de la houille sont aspirées et condensées dans des récipients appropriés. Le goudron obtenu a pour densité 1.20 ; il est épais et noir et présente la composition moyenne des goudrons des usines à gaz de Londres. Il renferme beaucoup de naphthaline et d'anthracène à côté de benzine, xylène, toluène, phénol, etc., — pas d'hydrocarbure de la série du méthane. Dans les fours Carvès, une partie notable de la benzine formée est entraînée par les gaz et brûlée sous l'appareil distillatoire. On a cherché à opérer la condensation plus complète de ces précieux hydrocarbures (benzine et toluène) en faisant passer les vapeurs à travers une tour en grès contenant des morceaux de verre arrosés d'acide nitrique (procédé Mellor).

Il se forme d'abord de la nitrobenzine et du nitrotoluène, corps qui dissolvent facilement les hydrocarbures qui échappent à l'action de l'acide ; après un passage à travers la tour on rajoute au mélange de l'acide sulfurique pour utiliser ainsi totalement l'acide nitrique employé.

Un autre procédé consiste à laver les gaz fortement refroidis avec des huiles lourdes de goudron de houille qui dissolvent la benzine (procédé Davis). En distillant avec la vapeur d'eau, la benzine est séparée et soumise à une rectification.

En définitive, l'auteur est d'avis que le four Carvès a résolu complètement le problème de l'utilisation des produits secondaires de la distillation de la houille en même temps que l'obtention d'un coke propre aux usages métallurgiques.

rielle la propriété que possèdent les dissolutions de zinc et de cuivre de dissoudre la cellulose. Le *Paper* est exploité sur une grande échelle par le *Paperproof Paper et Canvas company — Canal Works — Junction*. On y fabrique des cordes, du papier et de toile imperméables. Les matières employées sont plongées dans une dissolution ammoniacale de cuivre jusqu'à gélification des fibres extérieures. En desséchant sur des plaques chauffées à la vapeur on obtient une couche très com-

posée. Pour préparer un carton épais on fait passer plusieurs feuilles de papier dans le bain, on presse et on dessèche avec précaution.

Le cuivre se combine ainsi à la fibre pour donner un composé cuivrique qui protège les objets contre les attaques des moisissures. On peut remplacer la dissolution ammoniacale de cuivre par un mélange de cuivre et de zinc.

La dissolution de cuivre employée renferme de 100-150 grammes d'ammoniaque et 20-25 grammes de cuivre par litre. On le fait agir sur la tournure de cuivre de l'ammoniaque en présence d'un courant d'air.

En plaçant le cuivre par le lait on obtient un mélange du cuivre avec le composé cuivrique. La dissolution cuivrique est sans action sur les récipients en fer. Dans la préparation du composé cuivrique une certaine quantité d'ammoniaque (10/0) est entraînée par le courant gazeux; on le retrouve dans la solution cuivrique étendue.

La solubilité du cuivre dans la liqueur ammoniacale diminue avec la concentration. Une liqueur qui renferme

## CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'hipparaffine ; par MM. C. KRAUT et YORK SCHWARTZ (1).

L'hipparaffine que M. Schwartz a obtenue en 1850 en oxydant l'acide hippurique par le bioxyde de plomb, a été envisagée par lui, plus tard, comme l'éthylène-dibenzamide  $C^2H^4(AzH.C^7H^5O)^2$ . Pour vérifier ce fait les auteurs ont repris l'étude de l'hipparaffine et ont comparé ce corps à l'éthylène-dibenzamide et à son isomère l'éthylidène-dibenzamide, qui ont été préparées, la première à l'aide de l'éthylène-diamine et du chlorure de benzoyle, suivant le procédé de M. Hofmann (t. 17, p. 454); la seconde, en traitant, comme l'a fait M. Limpricht, l'aldéhydammoniaque par le chlorure de benzoyle (2).

Ils confirment en général les indications données par M. Schwartz sur les propriétés de l'hipparaffine. Ce corps fond à  $222^\circ$ ; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et froid, ainsi que dans l'acide azotique fumant, et s'en sépare de nouveau par l'addition d'eau. Il ne donne avec le brome ni dérivé d'addition, ni dérivé de substitution. Soumis à la distillation sèche, il fournit, sans production de gaz, un produit brut ayant l'odeur du benzonitrile et pouvant être partagé en acide benzoïque et hipparaffine non décomposée.

L'éthylène-dibenzamide fond à  $249^\circ$ ; l'éthylidène-dibenzamide, à  $202-204^\circ$ . Ces corps diffèrent encore de l'hipparaffine par leur solubilité dans l'alcool; 100 parties d'alcool absolu, à  $17^\circ$ , dissolvent :

| Hipparaffine | Ethylène-dibenzamide | Ethylidène-dibenzamide |
|--------------|----------------------|------------------------|
| Op, 532      | Op, 074              | Op, 120                |

L'hipparaffine n'est que partiellement décomposée par l'eau, à  $180^\circ$ ; l'éthylidène-dibenzamide l'est déjà à  $130^\circ$ , en aldéhyde et benzamide; l'éthylène-dibenzamide exige l'intervention de la soude.

L'action de l'acide sulfurique au dixième sur l'éthylidène-dibenzamide, la dédouble aisément, avec production d'aldéhyde et d'acide benzoïque. L'hipparaffine exige un acide plus concentré

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 40 à 47

(2) *Annal. Chim. et Phys.* (3), t. 48, p. 332.

et ne donne pas d'aldéhyde acétique, mais bien de l'*aldéhyde formique* (qui a été caractérisée par des transformations en thialdéhyde formique). L'hipparaffine se comporte dans ce cas comme la *méthylène-dibenzamide*  $\text{CH}_2(\text{AzH.C}^6\text{H}_5\text{O})_2$ . En réalité, il y a identité entre ces deux corps, ainsi que le montrent l'analyse et l'ensemble des propriétés; la méthylène-dibenzamide a été étudiée par MM. Hepp et Spiess (t. 17, p. 310). ED. W.

**Condensation des acétones avec les aldéhydes aromatiques et avec le furfurole**; par MM. L. CLAISEN et A.-C. PONDER (1).

MM. Claisen et Claparède ont fait voir que sous l'influence de  $\text{HCl}$ , l'aldéhyde benzoïque peut s'unir à l'acétone et au méthylbenzoyle (t. 36, p. 586 et t. 37, p. 507 et suiv.); les produits de condensation se forment encore plus facilement par l'intervention d'un alcali très étendu. Dans ces conditions, on peut à volonté introduire un ou deux restes aldéhydiques dans la molécule d'acétone.

*Acétone et aldéhyde benzoïque.* — En ajoutant 20 parties de soude à 10 0/0 à un mélange de 28 parties d'aldéhyde et de 40 parties d'acétone, agité avec 1,800 parties d'eau, il se sépare peu à peu un liquide huileux qui constitue la *benzalacétone* (ou méthylcinnamyle)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH.C}^6\text{H}_5$ . Ce corps distille à 151-153° sous une pression de 25 millimètres et se concrète alors en une masse cristalline fusible à 41-42°; en un mot, ses propriétés sont celles du corps déjà décrit.

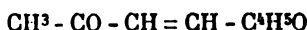
Ce produit est accompagné de *dibenzalacétone* (cinnamone)  $\text{CO(CH=CH.C}^6\text{H}_5)_2$  qui est le produit principal lorsqu'on emploie 10 parties de benzaldéhyde pour 3 parties d'acétone (avec 200 p. d'eau, 150 p. d'alcool et 20 p. de soude à 10 0/0) ou lorsqu'on fait agir la benzaldéhyde sur la benzylacétone.

La dibenzalacétone qui a été décrite antérieurement, fournit un *tétrabromure*  $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O.Br}_4$  peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et qui cristallise dans l'alcool bouillant, il fond à 208-211° en se décomposant. La formation de la dibenzalacétone peut servir à caractériser l'acétone (p. ex. 0<sup>sr</sup>,02 d'acétone dans 2<sup>cc</sup> d'alcool aqueux); l'addition d'une goutte de benzaldéhyde et d'une goutte de soude provoque le dépôt de lamelles jaunes de dibenzalacétone.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 137 à 148.



*Furfurol et acétone.* — On obtient la *furfuralacétone*



en dissolvant 20 grammes de furfurol et 30 centimètres cubes d'acétone dans 1 litre d'eau, ajoutant 30 centimètres cubes de soude faible et attendant 24 heures. Elle se sépare sous la forme d'une huile qu'on purifie par distillation dans le vide (135-137° sous pression de 33<sup>mm</sup>). Elle cristallise en aiguilles fusibles à 39-40°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'éther de pétrole. Elle se colore peu à peu à la lumière. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur rouge; le chlorure d'acétyle, avec une couleur verte.

*Difurfuralacétone*  $\text{CO}(\text{CH}=\text{CH}-\text{C}^4\text{H}^3\text{O})^2$ . — Se forme comme la précédente par l'emploi d'un excès de furfurol. Elle cristallise dans le pétrole léger en prismes aplatis jaunes, brunissant à la lumière, fusibles à 60-61°. Elle se dissout avec une couleur rouge foncée dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  $\text{HCl}$  et le chlorure d'acétyle.

*Benzalfurfuralacétone*  $\text{CO} \begin{cases} \text{CH}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH}=\text{CH}.\text{C}^4\text{H}^3\text{O} \end{cases}$ . — Elle se prépare à l'aide, soit de la benzalacétone et du furfurol, soit à l'aide de la furfuralacétone et de l'aldéhyde benzoïque en présence de la soude faible. Elle cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 55-56°.

*Cuminalacétone*  $\text{C}^3\text{H}^4(\text{C}^{10}\text{H}^{12})\text{O}$ . — On la prépare en traitant par la soude faible un mélange de 20 parties de cuminol, 20 parties d'acétone et 300 parties d'eau. Huile épaisse, très réfringente, distillant à 180° sous une pression de 23 millimètres. La *dicuminalacétone*  $\text{C}^3\text{H}^4(\text{C}^{10}\text{H}^{12})^2\text{O}$ , obtenue avec un excès de cuminol, cristallise dans l'alcool bouillant en prismes jaunes, fusibles à 106-107°.

*Méthylbenzoyle et acétone.* — La condensation a lieu beaucoup plus aisément sous l'influence de la soude que sous celle de l'acide chlorhydrique.

ED. W.

**Action du zinc-éthyle et du zinc-méthyle sur les aldéhydes chlorées :** par M. C. GARZAROLLI-THURNLACKH (1).

En traitant le chloral par le zinc-méthyle, l'auteur a obtenu un alcool propylique trichloré (t. 37, p. 504). En traitant de même le butylchloral, on obtient le *méthyltrichloropropylcarbinol*  $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3\text{O}$ .

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 323, p. 149 à 166.

Atte par l'eau le produit de la réaction effectuée lentement ; il se précipite de l'hydrate de zinc qu'on dissout dans l'eau et il se sépare une huile dense qu'on rectifie dans le vide. Le carbinol passe à 108-109° sous une pression de 20 millimètres, et se prend après quelque temps en une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. Celui-ci l'abandonne en aiguilles soyeuses, à odeur camphrée, fusible à 50°, 5, distillable sous la pression normale, mais passant avec la vapeur d'eau. Ce produit est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; l'acide sulfurique le charbonne déjà. L'éther acétique  $C^5H^8Cl^3O.C^2H^3O$  obtenu par l'action du chlorure d'acétyle, est une huile qui distille dans le vide (25<sup>mm</sup>) à 34° et sous la pression normale, à 227° ; densité à 15° 0,3048. L'acide azotique transforme le carbinol en  $CO^2$  et chlorobutyrique fusible à 59°. L'oxydation par le mélange de chlorure de fer et d'acide sulfurique fournit par contre l'acétone correspondante  $C^3H^7Cl^3O$ , distillant à 191-193°, à odeur terpénique. Une oxydation ménagée décompose cette acétone en donnant  $CO^2$ ,  $HCl$  et de l'acide.

**Chlorallylcarbinol**  $C^3H^8ClO$ . — Ce corps prend naissance quand on traite le carbinol précédent par l'acide acétique en poudre. C'est un liquide mobile, doué d'une odeur de chloroforme, distillant à 158-159°, peu soluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone ; densité à 15° 0,14. Ce carbinol non saturé s'unit directement au brome ; décoloré par le permanganate, il donne  $CO^2$  et de l'acide chloroacétique au même temps qu'une petite quantité d'un acide non

**de méthylchlorallyle-carbinol**  $C^3H^8ClO.C^2H^3O$  est un liquide mobile, à odeur de fruits, distillant à 172-173°, plus soluble dans l'eau et pouvant fixer le brome.

**Chlorure de phosphore**, qui est à peu près sans action sur le trichloropropylcarbinol, agit vivement sur le méthylchlorallylcarbinol pour donner naissance au **chlorure**  $C^3H^8ClCl$ , distillant à 142-144° et se saponifiant en partie lorsqu'on le chauffe avec de l'eau. Cet éther fixe  $Br^2$ . Le **chlorure de dibromopropylcarbinol**  $C^3H^8Br^2Cl.Cl$  produit, est incolore, dense, distillant à 140-145° sous une pression de 10 millimètres.

**Action du zinc-propyle et du zinc-isobutyle sur le butylchloral**  
par MM. C. GARZAROLLI-THURNLACKH et Alf. POPPER (1).

Le zinc-propyle normal agit sur le butylchloral tout autrement que le zinc-méthyle, mais d'une manière analogue au zinc-éthyle. La réaction a lieu avec un dégagement de gaz, qui est le *propylène* et l'on obtient en même temps l'*alcool trichlorobutylrique*. Ce dernier produit se forme également, accompagné d'*isobutylène* dans l'action du zinc-isobutyle sur le butylchloral.

ED. W.

**Sur quelques dérivés pyridiques ;** par M. C. BETTINGER (2).

*Acide uvitonique.* — En vue de simplifier la préparation de cet acide et d'améliorer le rendement, l'auteur dirige des vapeurs de brome dans une solution aqueuse d'imidopyruvate d'ammoniaque. Il se produit aussitôt un vif dégagement d'acide carbonique et, pour modérer la réaction, il convient de refroidir le liquide. Quand le brome cesse d'être absorbé, la liqueur jaunâtre ne tarde pas à laisser déposer une poudre jaune clair qu'il suffit de laver à l'eau pour l'obtenir incolore et exempte de brome. Calciné avec la chaux, ce corps dégage des vapeurs d'odeur pyridique. Par ses propriétés et l'analyse de son sel d'argent, il a été identifié avec l'acide uvitonique.

Le liquide où s'est déposé l'acide uvitonique renferme de l'acide formique et abandonne à l'éther une huile bromée incolore, sa majeure partie soluble dans l'eau. La présence de la dibromaldéhyde, de la tribromaldéhyde et du bromoforme prouve que la transformation de l'acide pyruvique en acide uvitonique n'est que partielle.

Le sel de potassium de l'acide uvitonique se transforme en éther éthylique lorsqu'on le chauffe à 130° avec de l'iodure d'éthyle alcoolique. Cet éther est insoluble dans l'ammoniaque étendue, soluble dans l'acide chlorhydrique et ne se décompose pas à la distillation, si on l'échauffe rapidement par petites portions.

*Acide picoline-monocarbonique*  $C_7H_7AzO_2, H_2O$ . — Ce corps, qui prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide uvitonique à 274°

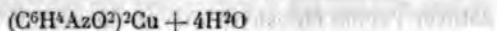
(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 168 à 170.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 53 et 92.

scellées, cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à son sel de baryum cristallise en larges aiguilles brillantes fleurit à l'air. Il est très soluble dans l'eau et dégage de la vapeur lorsqu'on le chauffe. Le sel de calcium donne aisément des solutions aqueuses sursaturées; il cristallise en prismes angulaires transparents et incolores qui ne perdent point à 120° et fondent en dégageant de la picoline. Le sulfate et le chlorhydrate sont facilement solubles dans l'eau; le chlorhydrate avec le chlorure platinique un sel double très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le pyridine-dicarbonique  $C_7H^3AzO^4, H^2O$ . — Il cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 100° et possède les propriétés d'une base faible; il se dissout aisément dans les acides azotique et chlorhydrique, mais par l'évaporation au bain-marie le chlorhydrate abandonne la totalité de son acide chlorhydrique. Le baryum  $C_7H^3BaAzO^4 + 1\frac{1}{2} H^2O$  forme des cristaux peu solubles dans l'eau. Le sel de calcium est presque insoluble dans l'eau.

La composition ignée de l'acide dicarbonique fournit un acide monocarbonique dont le sel de cuivre



est caractéristique et cristallise en lamelles hexagonales d'un rouge foncé.

*Acide carbopyridique.* — Ce corps, que l'auteur propose de nommer *acide trimésitique*, forme un sel de calcium insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique étendu. Le sel de cuivre  $C_7H^3 + 3H^2O$  se dépose sous la forme d'un précipité blanc lorsqu'on concentre par l'ébullition la solution du sel de calcium préalablement additionné d'acétate de cuivre. Le sel d'argent  $C_7H^3Ag^3AzO^6 + H^2O$  est un précipité gélatineux qui se forme lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans la solution du sel ammoniacal. Chauffé au bain-marie, il se transforme peu à peu en une poudre cristalline. Soumis à une chaleur élevée, il se boursoufle en dégageant de la pyridine. T. S.

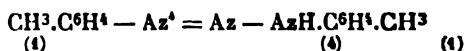
**Dérivés ortho-amido-azoïques; par MM. NÖLTING et WITT (1).**

Les recherches de Hoffman, Geyger, Martins et Nietzki,

de la *chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 72.

on ne peut obtenir de dérivé amidoazoïque en partant de la p-toluidine. Les auteurs ont repris l'étude de la question; en variant les conditions de l'expérience, ils sont arrivés à des résultats tout à fait opposés.

La transformation du *diazoparaamidotoluène*

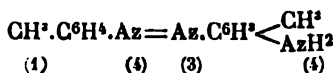


en dérivé amidoazoïque, s'effectue très bien si, au lieu de prendre de l'alcool comme dissolvant, on emploie la p.-toluidine. Le phénomène analogue se présente dans la préparation de l'amidoazobenzine; pour effectuer nettement la transposition du dérivé azoamidé, on chauffe légèrement le corps en dissolution dans l'aniline. Voici comment il convient d'opérer pour préparer le dérivé de la p.-toluidine.

On fond au bain-marie 5-6 parties de p.-toluidine et on ajoute à la masse peu à peu 1 partie de p.-diazamidotoluène, préparé d'après les méthodes nouvelles. On ajoute ensuite pour 1 molécule de dérivé diazoamidé 1 molécule de chlorhydrate de p.-toluidine sec et on chauffe pendant 10-12 heures à 65°.

On additionne alors la masse de soude caustique nécessaire pour saturer l'acide chlorhydrique et on distille à l'aide d'un courant de vapeurs d'eau. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther acétique.

L'amidoazoparatoluène



forme de magnifiques aiguilles orangées, solubles dans les dissolvants usuels. Il fond à 118°5. Il forme des sels qui sont de couleur jaune clair; leur dissolution est verte. On sait que les dérivés amidoazoïques ordinaires forment des sels rouges ou violets. L'anhydride acétique le transforme en un dérivé acétylé, fusible à 157°.

Le dérivé benzoylé fond à 135°.

En chauffant pendant 24 heures au bain-marie 1 partie d'amidoazo-p-toluène avec 5 parties d'acide sulfurique fumant à 260/0 SO<sup>3</sup>, il se forme un dérivé disulfuré, qui teint les fibres animales en nuances un peu plus rougeâtres que le jaune solide du commerce (amidoazobenzine sulfonée).

L'amidoazoparatoluène et ses dérivés, traités par l'acide nitreux,

lique, se colore en violet intense sans donner trace de

chauffant à 90-100° de l'amidoazo-p-toluène avec du chlorhy-  
de p.-toluidine en dissolution dans la p.-toluidine, on ob-  
tient un corps qui cristallise en aiguilles d'un rouge grenat, qui  
peut être envisagé comme l'azophénine de la para-toluidine. Ce  
corps est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout en  
solution rouge, dans l'acide sulfurique concentré. Sa formule est  
 $\text{Az}^5$ .

G. DE B.

**Sur la spartéine; par M. O. BERNHEIMER (1).**

La spartéine, découverte en 1851 par Stenhouse est le seul des  
calcoïdes naturels non oxygénés (conicine, nicotine, spar-  
dant l'étude n'ait pas été faite d'une manière approfondie.  
Le calcoïde employé pour ces recherches a été obtenu suivant  
les indications de Stenhouse au moyen du *spartium scoparium*  
dans les environs de Rome.

Il se distille entièrement à 180-181° sous la pression de 20 milli-

lions. L'acide chlorhydrique à 200° est sans action sur la spartéine.

Le brome la transforme en une masse rouge, résineuse.

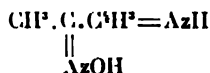
L'acide, en dissolution étherée, transforme la spartéine en un  
corps cristallin  $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{Az}^3\text{I}^3$ , qui cristallise dans l'alcool en belles ai-  
guilles vertes.

Enfin, par l'oxydation par le  $\text{KMnO}_4$ , on obtient, à côté  
d'un acide gras, un corps qui paraît être un acide pyridine-car-

G. DE B.

de l'anhydride acétique et de l'anhydride benzoïque sur

d'hydroxylamine et du carbonate de soude fournit un produit fusible à 145-146°, qui a pour formule :



La formation de ce corps montre que la formule de structure du pseudoacétylpyrrol est la suivante :  $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5=\text{AzH}$ .

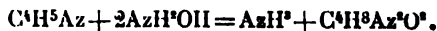
Le pseudo-acétyl-pyrrol, chauffé en vase clos à 240-250° avec de l'anhydride acétique, fournit une substance qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, fusibles à 161-162° et qui renferme deux groupes d'acétyle. Ce corps renferme encore un atome d'hydrogène qui peut être remplacé par de l'argent; sa formule est donc  $\text{C}^4\text{H}^2(\text{COCH}^3)_2\text{AzH}$ .

L'anhydride benzoïque, chauffé à 200-240° avec du pyrrol et du benzoate de sodium fournit un mélange de deux corps, un liquide doué d'une odeur d'aldéhyde benzoïque, l'autre en aiguilles fusibles à 77-78°. Ce dernier a pour formule  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{C}^4\text{H}^3\text{AzH}$  et donne un composé argentique.

G. DE B.

**Action de l'hydroxylamine sur le pyrrol;**  
par MM. CIANICIAN et DENNSTEDT (1).

On chauffe à reflux parties égales de pyrrol, d'hydroxylamine, et de carbonate de soude en présence d'alcool, la liqueur se colore en rouge sale et il se forme du carbonate d'ammoniaque. On évapore au bain-marie, on lave à l'eau et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool bouillant en présence de noir animal. Il se sépare des croûtes blanches, cristallines, fusibles à 175°,5, qui ont pour formule  $\text{C}^4\text{H}^3\text{Az}^2\text{O}^2$ . Ce corps s'est donc formé d'après l'équation :



Sa formule de structure peut être représentée par le schéma suivant :



G. DE B.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 533.

Le gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

Notice sur les travaux de M. Dessaignes, ancien membre du Conseil de la Société; par M. BERTHELOT (1)

« Dessaignes, qui vient de s'éteindre dans un âge avancé, occupe une place distinguée parmi les chimistes français. Il n'est entré dans la science qu'assez tard, en 1845, et il avait cessé de produire depuis vingt ans. Ses travaux laissent une trace modeste, mais ineffaçable. Je demande à l'Académie la permission de lui rappeler les principales découvertes de son correspondant.

« En 1845, Dessaignes observa le dédoublement de l'acide hippurique en acide benzoïque et glycollamine, et, s'attachant à ce premier résultat, il réussit, en 1853, à opérer en sens inverse la synthèse de cet acide hippurique, qui joue un rôle important dans l'économie des herbivores. L'oxydation des acides tartrique et malique, étudiée avec méthode à partir de 1850, le conduisit à découvrir deux acides nouveaux, les acides tartronique et malonique, acides dont le dernier est l'un des termes les plus intéressants des séries organiques.

« Il réussit également à reproduire l'acide aspartique au moyen du bimalate d'ammoniaque, à changer l'acide malique en acide succinique (1849), et l'acide tartrique en acide malique (1860), réactions qui établissent des liens essentiels entre plusieurs des acides fondamentaux de la végétation. Enfin il changea les acides tartrique et paratartrique en acide tartrique inactif et réussit, en 1865, à revenir de l'acide tartrique inactif à l'acide paratartrique.

« On voit que les recherches de Dessaignes ont été principalement tournées vers l'étude des composés qui font partie des êtres vivants et plus particulièrement vers celle des acides organiques et de leurs dérivés. L'Académie les honora en leur décernant en 1860 le prix Jecker et en nommant leur auteur son correspondant en 1868. Elles se distinguent par l'esprit de suite qui les a

(1) Extrait des *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 5 janvier 1885.



dirigées, par la finesse et la simplicité des déductions et par la précision des résultats.

« Les travaux de cet ordre, s'ils ne sont pas tout dans la science, concourent cependant à lui fournir ses matériaux les plus durables et ses fondements les plus solides. »

**Lettre de M. RENOU, directeur de l'observatoire de Saint-Maur à M. le président de la Société chimique.**

Monsieur le Président,

La Société chimique vient de perdre un de ses membres les plus éminents; j'ai pensé que votre savante compagnie accueillerait avec satisfaction, pour lui donner la publicité qu'elle jugera convenable, une notice biographique et une liste des travaux d'un savant qui fut mon cousin germain et mon beau-frère.

Troisième fils de Jean-Philibert Dessaignes, l'un des fondateurs du collège de Vendôme, aujourd'hui lycée, Victor Dessaignes naquit dans cet établissement le 30 décembre 1800. Il y fit ses études, puis vint à Paris et fut reçu avocat à vingt et un ans; il ne suivit pas cette carrière et se fit bientôt inscrire à l'École de médecine. Mais une irrésistible vocation pour la chimie vint complètement entraver tout ce qu'il entreprit; il ne fut reçu docteur qu'en juillet 1835, à la suite d'une thèse où il étudiait l'action des différents corps chimiques sur l'homme. Devenu receveur municipal de la ville de Vendôme, marié, puis veuf presque aussitôt, il consacra ses ressources et ses économies à la création d'un laboratoire; il employa plus de dix années à réaliser ce vœu de toute sa vie, et dès qu'il fut à même de se livrer fructueusement à ses études favorites, il produisit des travaux originaux qui attirèrent immédiatement l'attention de l'Académie des sciences et des savants du monde entier.

La Société chimique de Londres se l'adjoignit comme membre étranger.

Le 25 mars 1861, l'Académie des sciences lui décerna le prix Jecker, en accompagnant cette récompense des éloges les plus flatteurs. Il fut fait dès lors à Dessaignes les offres les plus séduisantes pour le déterminer à entrer dans le haut enseignement; mais dépourvu de toute ambition comme son père, homme d'un rare mérite lui-même, il se contenta de travailler pour sa propre satisfaction.

Il fut nommé chevalier de la Légion d'honneur le 14 août 1863,

et étrangers, réunis en congrès à Blois, en septembre sont venus lui rendre visite et lui ont remis une adresse dans des termes auxquels il a été fort sensible; la parole prêtée au nom de tous par M. Friedel, de l'Académie des Sciences.

Il avait peu survécu à une démarche si honorable; il fut atteint à la fin de décembre, d'une bronchite dont il parut se rétablir; mais le 4 janvier, à huit heures du matin, il fut pris d'une syncope, puis d'une seconde qui l'emporta sans lui donner le temps de se rendre compte de son état.

Il était âgé de quatre-vingt-quatre ans et cinq jours. M. Dessaignes laisse un fils, le Dr Dessaignes, professeur de la Faculté de médecine de Paris.

#### Liste des travaux de Victor DESSAIGNES

(Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris).

Recherches sur l'acide hippurique, l'acide benzoïque et le sucre de gélatine; t. XXI, p. 1224, 1<sup>re</sup> décembre 1845.

Transformation de l'acide malique en acide succinique; t. XXVIII, p. 324, 2 janvier 1849.

Oxydation de l'acide succinique par l'oxydation de l'acide butyrique; t. XXX, p. 50, 21 janvier 1850.

Oxydation de l'acide aspartique avec le bimalate d'ammoniaque; t. XXX, p. 324, 18 mars 1850.

Recherches sur la production de l'acide succinique par la fermentation; t. XXXI, p. 432, 16 septembre 1850.

Régénération de la mannite et de la quercite aux dépens de la nitromannite et de la nitroquercite, p. 462, 27 octobre.

Sur les combinaisons de quelques amides; t. XXXIII, p. 712, 9 décembre 1851.

Sur deux nouveaux acides résultant des réactions de l'acide nitrotartrique; t. XXXIV, p. 731, 10 mai 1852.

Régénération de l'acide hippurique; t. XXXVII, p. 251, 9 août 1853.

Sur les acides de quelques champignons; t. XXXVII, p. 782, 21 novembre 1853.

Sur les dérivés de l'acide nitrotartrique; t. XXXVIII, p. 44, 9 janvier 1854.

Sur quelques produits de la transformation de la créatine, t. XXXIVII, p. 839, 8 mai 1854.

Sur la méthyluramine et ses dérivés; t. XLI; p. 1258, 31 décembre 1855.

Transformation de divers acides organiques due à une action de présence; t. XLII, p. 494, 18 mars 1856.

Triméthylamine obtenue de l'urine humaine; t. XLIII, p. 67, 29 septembre 1856.

Sur un acide obtenu de l'oxydation de l'acide malique; t. XLVI, p. 76, 12 juillet 1858.

Acide succinique obtenu par désoxydation de l'acide tartrique; t. L, p. 759, 16 avril 1860.

Acide malique obtenu par la désoxydation de l'acide tartrique; t. LI, p. 372, 3 septembre 1860.

Transformation de l'acide aconitique par l'amalgame de sodium; t. LV, p. 510, 22 septembre 1862.

Sur deux acides organiques nouveaux, t. LV, p. 769, 17 novembre 1862.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les substitutions bromées; par MM. BERTHELOT et WERNER.

Jusqu'ici l'étude thermique des substitutions, malgré son importance en chimie organique, n'a été l'objet que d'un petit nombre de mesures, telles que celles réalisées par l'un de nous sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique des al-

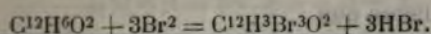
immédiates et donnant naissance à un composé unique. Lorsqu'on fait agir le chlore sur un composé organique, simple, on obtient toujours des produits multiples; une partie de la substance primitive demeurant inaltérée, tandis qu'une autre portion perd plusieurs équivalents d'hydrogène et qu'il se forme simultanément plusieurs dérivés. Le brome, l'iode, donnent à des difficultés non moins grandes.

Maintenant nous avons réussi à trouver tout un ordre de composés engendrés par substitution, qui peuvent être formés à l'aide de le calorimètre et sans la complication des réactions chimiques : ce sont les dérivés bromés des phénols. On sait l'action du brome sur les phénols, en particulier sur le phénol ordinaire et sur la résorcine, a été utilisée non seulement pour connaître, mais pour doser ces principes dans leurs usages pharmaceutiques : elle donne lieu en effet, dans des conditions convenables, au phénol tribromé et à des corps congénères, formés facilement, à froid, et sans complications.

C'est cette réaction que nous avons utilisée, après en avoir préalablement vérifié l'exactitude dans les conditions où nous opérons. Nous allons exposer aujourd'hui nos expériences sur les conditions de formation des phénols tribromé, bibromé, monobromé, lesquelles peuvent se déduire toutes trois de la première par des artifices convenables.

#### PHÉNOL TRIBROMÉ.

D'abord la formation du *phénol tribromé*. La réaction qui donne naissance à ce corps est la suivante :



chargée de bromure de potassium, réaction plus rapide, qui a donné + 71,69;

3° L'action du brome dissous à l'avance sur le phénol également dissous, ce qui a donné + 71,49;

4° L'action du brome dissous sur le phénate de soude dissous, réaction immédiate qui a donné + 71,56.

La moyenne + 71<sup>cal</sup>,75 s'applique à la réaction

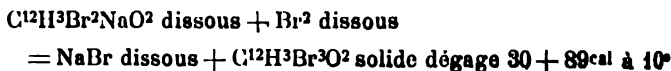


et le nombre 68,45 au cas où le brome est dissous.

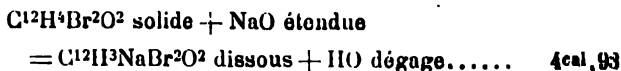
#### FORMATION DU PHÉNOL BIBROMÉ.

Nous avons d'abord essayé de former ce composé en faisant agir seulement la proportion équivalente de brome sur le phénol dissous et en procédant comme plus haut; puis avec le phénate de soude dissous et le brome dissous; puis avec le monobromophénate de soude dissous et le brome dissous; ces procédés ne donnant pas de réaction nette, nous avons pensé qu'il était préférable de suivre une marche inverse, et de profiter de la grande stabilité du tribromophénol pour le former avec le dibromophénol préparé à l'avance. On a ainsi un état initial et un état final également bien définis. La chaleur totale de formation du tribromophénol étant d'ailleurs connue exactement, on déduit aisément du résultat précédent la chaleur de formation du dibromophénol.

Dans ce cas encore, la réaction directe marche mal; mais on réussit très bien en opérant sur le sel de soude du phénol bibromé, dissous dans l'eau à l'avance, et conformément à l'artifice déjà suivi plus haut avec le phénate de soude. La grande stabilité du phénol tribromé permet d'arrêter la réaction à un terme défini :



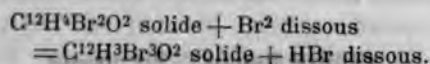
Sachant d'ailleurs que



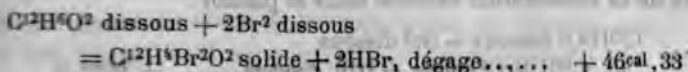
on en tire

$$18,7 - 4,93 = +8,77; 30,89 - 8,77 = +22^{\text{cal}},12.$$

telle est la chaleur dégagée par la réaction



En la retranchant de + 68,45, valeur obtenue plus haut pour le phénol tribromé avec le brome dissous, on a la quantité cherchée; c'est-à-dire la chaleur de formation du phénol bibromé.



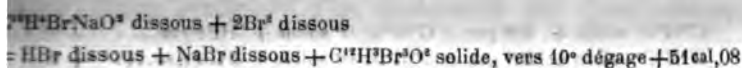
nombre que nous adopterons comme le plus exact.

#### PHÉNOL MONOBROMÉ.

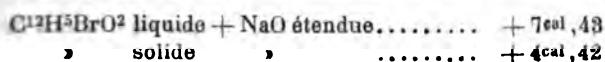
En faisant agir 2 éq. de brome dissous sur le phénol dissous, on obtient un mélange de plusieurs produits de substitution.

De même avec le phénate de soude.

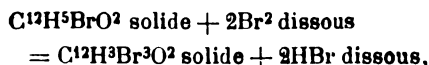
Mais on a des résultats corrects en changeant le monobromophénate de soude en tribromophénol.



On a d'ailleurs pour la neutralisation du phénol monobromé



En retranchant + 13cal,7 — 4cal,4 = + 9cal,3 du nombre précédent, on obtient, en définitive, pour la réaction



la valeur

$$+ 51\text{cal},1 - 9\text{cal},3 = + 41\text{cal},8.$$

En opérant avec le phénol monobromé solide, au lieu de son sel de soude, on a obtenu + 42,24.

Avec le même corps liquide (par surfusion) + 45,36, soit la chaleur de fusion : 3,01 étant déduite, + 42,35.

La moyenne des trois procédés est + 42,13.

On en déduit pour la chaleur de formation du phénol monobromé

$$\begin{aligned} & \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ dissous} + \text{Br}^2 \text{ dissous} \\ &= \text{C}^{12}\text{H}^5\text{BrO}^2 \text{ solide} + \text{HBr dissous}; \\ &+ 68\text{cal},45 - 42\text{cal},13 = + 26\text{cal},32. \end{aligned}$$

En résumé, nous avons obtenu, pour les trois degrés successifs de la substitution bromée dans le phénol :

$$\begin{aligned} & \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ dissous} + \text{Br}^2 \text{ dissous} \\ &= \text{C}^{12}\text{H}^5\text{BrO}^2 \text{ solide} + \text{HBr dissous} \dots + 26\text{cal},3 \\ & \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ dissous} + 2\text{Br}^2 \text{ dissous} \\ &= \text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^2 \text{ solide} + 2\text{HBr dissous} \dots + 46\text{cal},3 \\ & \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ dissous} + 3\text{Br}^2 \text{ dissous} \\ &= \text{C}^{12}\text{H}^3\text{Br}^3\text{O}^2 \text{ solide} + 3\text{HBr dissous} \dots + 68\text{cal},4 \end{aligned}$$

Ces nombres sont à peu près proportionnels, quoique suivant une progression légèrement décroissante.

Pour les rendre plus comparables, rapportons-les d'abord aux corps séparés de l'eau, les phénols étant solides, le brome et l'hydracide gazeux, c'est-à-dire l'état du corps correspondant comparable :

$$\begin{aligned} & \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ solide} + \text{Br}^2 \text{ gaz} = \text{C}^{12}\text{H}^5\text{BrO}^2 \text{ solide} + \text{HBr gaz} \dots + 12,3^{\text{cal}} \\ & \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ solide} + 2\text{Br}^2 \text{ gaz} = \text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^2 \text{ solide} + 2\text{HBr gaz} \dots + 20,9 \\ & \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ solide} + 3\text{Br}^2 \text{ gaz} = \text{C}^{12}\text{H}^3\text{Br}^3\text{O}^2 \text{ solide} + 3\text{HBr gaz} \dots + 31,1 \end{aligned}$$

Ces trois valeurs sont sensiblement proportionnelles aux nombres équivalents de brome substitué, chaque équivalent développant à peu près  $+ 10^{\text{cal}},5$ .

La proportionnalité paraît d'ailleurs s'arrêter là : la formation du phénol quadribromé répondant à des phénomènes spéciaux, sur lesquels nous reviendrons et, à ce qu'il semble, à un chiffre inférieur d'après nos mesures; cette double circonstance rend compte jusqu'à un certain point de la stabilité prépondérante du phénol tribromé.

Observons encore que le chiffre  $+ 10,5$  est à peu près le tiers de celui qui répond à la formation de l'acide bromhydrique par ses éléments :

$$\text{H}^2 + \text{Br}^2 \text{ gaz} = \text{HBr} + \text{HBr} \dots + 27\text{cal},0$$

On voit par là que la substitution pure et simple du brome à l'hydrogène, telle que

$$\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 \text{ solide} + \text{Br}^2 \text{ gaz} = \text{C}^{12}\text{H}^5\text{BrO}^2 \text{ solide} + \text{H}^2 \text{ gaz}$$

absorberait  $-\frac{3}{2}$ ,  $\times 3$  : ce qui signifie que la formation des phénols substitués n'a pas lieu par une opération directe, mais en vertu d'une double décomposition, et aux dépens de l'énergie mise en jeu dans la formation de l'acide bromhydrique.

**Sur trois nouveaux composés de l'iridium ; par M. C. VINCENT.**

Le perchlorure d'iridium  $\text{IrCl}_4$  se combine avec les chlorhydrates de mono-, de di-, et de triméthylamine en donnant des produits qui cristallisent avec facilité : ils correspondent par leur composition au chloro-iridate d'ammoniaque.

Les méthylamines qui m'ont servi pour ce travail proviennent des produits de la distillation des vinasses de betteraves qui en sont la source la plus abondante.

La triméthylamine a été purifiée par la méthode de Hofmann, au moyen de l'oxalate d'éthyle, et le chlorhydrate obtenu avec cette amine a été purifié par cristallisation.

Le chlorhydrate de diméthylamine a été obtenu en décomposant par l'acide chlorhydrique la diméthylnitrosamine pure.

Enfin le chlorhydrate de monométhylamine a été préparé par décomposition pyrogénée d'un quelconque des chlorhydrates précédents, selon la réaction que j'ai indiquée (*Comptes rendus Académie des sciences*, séances des 21 mai et 8 octobre 1877).

Le chlorhydrate de monométhylamine a été séparé du sel ammoniac formé en même temps que lui, au moyen de l'alcool absolu.

L'iridium pur qui m'a servi a été extrait de résidus d'attaque de la mine de platine, que je dois à la libéralité de MM. Lebrun et Desmonts auxquels j'adresse tous mes remerciements.

L'iridium provenant de la calcination modérée du chloro-iridate d'ammoniaque a été finement pulvérisé, et traité selon le procédé de MM. Deville et Debray, par un mélange de nitrate de baryte et de baryte au rouge.

La masse obtenue, broyée, a été traitée par l'acide chlorhydrique, puis par une petite quantité d'acide azotique ; enfin, la baryte a été précipitée de la liqueur obtenue au moyen de l'acide sulfurique.

Le liquide éclairci par le repos a été ensuite concentré.

On obtient les trois nouveaux chlorures doubles en mélangeant des dissolutions suffisamment concentrées et bouillantes de chlo-



rure d'iridium et de chlorhydrate de mono-, de di-, ou de triméthylamine.

Par le refroidissement, il se dépose des cristaux faciles à purifier par cristallisation.

— Le chloro-iridate de monométhylamine se présente sous la forme de très petites tables hexagonales uni-axes, d'un rouge brun presque noir qu'il n'a pas été possible de mesurer. L'analyse de ce composé a donné :

|             | Trouvé pour cent | Calculé d'après la composition<br>$2[Az(CH^3)H^2Cl]IrCl^6$ |
|-------------|------------------|------------------------------------------------------------|
| Ir. . . . . | 41,40.           | 41,57                                                      |
| Cl. . . . . | 44,60.           | 44,92                                                      |

— Le chloro-iridate de diméthylamine se dépose par refroidissement d'une dissolution chargée de chlorhydrate de diméthylamine, sous la forme de cristaux très allongés, brillants, d'un rouge brun très riche, mais moins foncé, que le composé précédent.

Ce produit, purifié par cristallisation dans l'eau, donne les mêmes cristaux, mais beaucoup plus courts ; ce sont des octaèdres rectangulaires, appartenant au type orthorhombique que M. Friedel a bien voulu se charger de mesurer.

Les cristaux très allongés ne portent que les faces  $m$  et  $s$  ; l'allongement est parallèle à l'axe du prisme  $m$ . Sur les autres, beaucoup plus courts, on remarque d'autres facettes  $g^1$ ,  $g^2$ , et parfois d'autres en zone sur les arêtes  $a^1 m$ , ou  $g^1 a^1$ , dont il n'a pas été possible de mesurer les angles.

L'angle du prisme est de  $53^{\circ},5$  (angle des normales) ; ceux de  $a^1 a^1 = 88^{\circ},40'$ ,  $a^1 m = 51^{\circ},24'$ ,  $mg^3 = 18^{\circ},8'$ .

Le rapport des axes  $D : d : h = 1,9689 : 1 : 1,9540$ .

Il existe un clivage parallèle à  $m$ .

L'analyse de ces cristaux a donné

|             | Trouvé pour cent | Calculé pour cent d'après la composition<br>$2[Az(CH^3)2H^2Cl]IrCl^6$ |
|-------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Ir. . . . . | 38,98.           | 39,26                                                                 |
| Cl. . . . . | 42,22.           | 42,42                                                                 |

— Enfin le chloro-iridate de triméthylamine se dépose par refroidissement d'une dissolution bouillante, sous la forme de gros octaèdres, enchevêtrés, de couleur rouge brun, moins foncée que les deux composés précédents. Ces octaèdres sont dérivés du cube.

Par évaporation lente d'une dissolution saturée de ce produit, on obtient des cristaux volumineux.

l'acide phénique est l'acide pyrocatéchique; il se forme également de l'hydroquinone et de la quinone en plus ou moins grande quantité, suivant les proportions employées et les conditions de l'expérience; il se forme en même temps des produits bruns d'une composition plus complexe.

*Préparation de l'acide oxyphénique.*

On fait agir à chaud sur :

30 grammes de phénol pur ;

1,000 centimètres cubes d'eau oxygénée à 8 volumes ;

en ayant soin d'ajouter l'eau oxygénée par petites portions et de maintenir neutre ou peu acide le mélange; on voit peu à peu celui-ci brunir, puis prendre une teinte noire assez prononcée.

L'opération doit se faire lentement; après l'addition des dernières fractions d'eau oxygénée, on maintient quelques instants le liquide à 80-90° centigrades, puis le liquide froid est filtré.

Le liquide filtré est traité par l'acétate de plomb; les premières parties du précipité, qui sont fortement colorées, sont mises à part.

Le précipité blanc jaunâtre, formé après, est recueilli sur un filtre et lavé rapidement, car il brunit assez promptement à l'air; une fois lavé, il est mis en suspension dans la plus petite quantité d'eau possible, puis décomposée par un courant d'acide sulfhydrique; la liqueur filtrée, bouillie, pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, est agitée avec de l'éther; la couche étherée évaporée donne un liquide légèrement brunâtre, qui, par le refroidissement, abandonne de gros cristaux presque incolores (quelques-uns de ces cristaux ont 1 centimètre de longueur sur 5 millimètres de large).

Ces cristaux sont de l'acide oxyphénique  $C^6H^4(OH)^2$ .

L'acide pyrocatéchique ainsi obtenu fond à 111° centigrades; il commence à distiller, mais fort lentement, à quelques degrés au-dessus de son point de fusion; il produit, en se condensant, des cristaux qui se groupent quelquefois en feuilles de fougère, d'un effet remarquable.

Il est très soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool et l'éther: l'acide oxyphénique se dissout également bien dans l'acide phénique chaud; il est soluble dans le benzol, surtout en bouillant; la solution refroidie cristallise.

Soluble dans le chloroforme.

Insoluble dans les huiles de pétrole.

L'acide nitrique à 36° Baumé attaque l'acide oxyphénique avec violence; il se forme de l'acide oxalique et un dérivé nitré jaunâtre orangé.

Ce dérivé nitré se produit également en faisant bouillir une solution d'acide pyrocatéchique additionnée d'acide nitrique.

La solution d'acide oxyphénique décolore à froid le permanganate de potasse; la liqueur se colore d'abord en vert, puis en brun.

Le bichromate de potasse est réduit à froid avec formation d'un précipité brun noir qui augmente lorsqu'on chauffe ou lorsqu'on acidule le mélange des deux solutions.

Le sulfate de cuivre ne produit rien; mais par addition d'un alcali, il se forme un précipité noir brun; avec la solution d'acétate de cuivre, le précipité noir brun se produit à chaud sans addition d'alcali.

L'acide ainsi obtenu présente enfin toutes les autres réactions connues de l'acide pyrocatéchique.

Le liquide filtré, lors de la précipitation par l'acétate de plomb, agité avec de l'éther, lui abandonne de l'hydroquinone accompagnée d'impuretés, parmi lesquelles se trouve une certaine quantité de phénol échappé à l'oxydation. Suivant les conditions de l'expérience, cet isomère de l'acide oxyphénique existe en plus ou moins grande quantité.

**Sur les leucomaïnes : alcaloïdes dérivés des matières albuminoïdes par M. A. GAUTIER (1).**

Il a paru aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (t. 100, p. 91) et il a été présenté à l'*Académie de médecine et à la Société chimique* une note de M. A. Villiers sur un alcaloïde toxique retiré de l'intestin et des organes des cholériques. Dans ce travail, l'auteur annonce qu'il se « propose de rechercher s'il » ne se forme pas de même des alcaloïdes, pendant la vie, dans » un certain nombre d'autres maladies, et en particulier dans la » « fièvre typhoïde ». Sans avoir à résumer moi-même ici les travaux antérieurs de M. G. Pouchet, relatifs à la découverte d'un alcaloïde très toxique qu'il a rencontré dans les déjections des cholériques (*C. rend. Acad. scienc.*, t. 99, 17 nov. 1884, et t. 100, p. 221), ni ceux de M. Bouchard sur les alcaloïdes de l'intestin et en particulier sur ceux qui se forment au cours de la fièvre typhoïde, je crois nécessaire de bien indiquer le point où

Je j'observai, et en 1870 j'annonçai pour la première fois, dans mon *Traité de chimie physiologique*, que la décomposition des *matières albuminoïdes* par les bactéries donnait naissance à de grandes quantités d'alcaloïdes vénéneux fixes ou volatils. Vers cette époque, en 1871, François Selmi, professeur de toxicologie à l'université de Bologne, observait dans des viscères appartenant à des animaux suspects d'être morts d'empoisonnement, des alcaloïdes qui ne possédaient aux caractères d'aucune des bases végétales connues. En 1874, il rectifiait ces premières observations; et il démontra que ces corps se produisent dans tous les organes qui meurent; mais il ne put alors établir leur origine. Ce n'est qu'en 1876 qu'il présenta, le 6 décembre, à l'Académie de Bologne, une expérience pour démontrer que la *destruction des matières albuminoïdes par les bactéries* était la véritable origine des alcaloïdes cadavériques. Dans le mémoire présenté le 12 décembre 1878, à la même Académie, après avoir montré que ce sont les matières albuminoïdes qui, par leur décomposition putride, donnent naissance aux ptomaines, Selmi ajoute : « À ce point, je dois rappeler que A. Gautier, dans sa *Chimie physiologique*, avait noté que les matières albuminoïdes, en se décomposant, fournissent outre divers produits, une petite quantité de bases organiques mal déterminées, en combinaison avec divers acides gras » et, dans une lettre envoyée le 30 juin 1881 au *Bulletin d'hygiène* (p. 305), Selmi, plus explicite encore, s'exprime ainsi :

« La première constatation d'alcaloïde se formant par la putréfaction de l'albumine a été faite par A. Gautier, qui, à ce moment, n'a pas semblé y attacher une grande importance. » Nous

douteuses ; elles ne paraissaient s'appliquer qu'à des cas isolés, on n'avait pu les reproduire, la vraie nature des quelques corps ainsi signalés restait obscure et méconnue. Ce n'est qu'en 1881 que j'établis nettement, en faisant putréfier de la fibrine et du blanc d'œuf au sein de l'eau, que *la destruction bactérienne des albuminoïdes donne lieu constamment à une petite quantité d'alcaloïdes vénéneux oxydables, à chloroplatinates peu solubles, et qui fournissent du rouge pyridique lorsqu'on les chauffe à l'air avec les acides.*

Telle fut la première phase par laquelle passa cette découverte. Elle ne s'affirma que lorsque j'eus établi l'origine albuminoïde de ces bases et lorsque les recherches de Selmi eurent généralisé ces observations et montré que ces corps inattendus se produisent dans toutes les fermentations putrides avec des caractères presque constants.

Toutefois, ainsi que Selmi le remarque plus haut, *je n'attachai une grande importance à ces observations qu'à partir du jour où j'eus la pensée que la production de ces alcaloïdes devait être un phénomène général et nécessaire de la vie normale des tissus.* J'avais été amené, en 1881, à cette hypothèse en réfléchissant à la grande analogie de composition des produits d'excrétion chez les animaux supérieurs, et de ceux qui dérivent de la destruction bactérienne des albuminoïdes. Je pensai que la vie physiologique de beaucoup de nos cellules est, à beaucoup d'égards, l'analogue de la vie des cellules bactériennes. Je montrai que la cinquième partie de nos cellules vit, à l'état normal, à la façon des ferments anaérobies (voir *Les alcaloïdes dérivés des matières protéiques*, dans *Journal d'anat. et de physiologie*, de Th. Robin, septembre 1881, p. 360). En un mot, je montrai alors que les alcaloïdes dits *cadavériques* sont des produits constants et nécessaires de la vie normale des tissus chez les animaux.

Ce principe, alors tout à fait nouveau que je formulais en 1881, fut vérifié par l'étude que je fis à ce point de vue de nos principaux produits d'excrétion.

En effet, en 1880, M. G. Pouchet avait retiré des urines normales un alcaloïde fixe, toxique, mais qu'il n'avait pu ni analyser, ni caractériser. Je montrai en 1881 que ce corps faisait partie du groupe des alcaloïdes que l'on appelait alors cadavériques ou ptomaines. Il avait tous les caractères physiologiques et chimiques de cette classe de corps. Cette constatation fut le premier

pas que je fis pour établir expérimentalement l'hypothèse par laquelle j'avais rapproché la vie des tissus normaux de celle des bactéries. Peu après, je montrai que des alcaloïdes analogues se retrouvent dans la salive, qu'une minime proportion s'en rencontre dans les venins, et jusque dans la soie sécrétée par le bombyx. Enfin, au cours de l'année 1884, j'observai que des alcaloïdes multiples, plus ou moins vénéneux, cristallisables, quelquefois alcalins aux papiers, neutralisant bien les acides minéraux, donnant de beaux chloroplatinates, peuvent être extraits du suc musculaire, à la façon de la créatinine, substance alcaloïdiques comme eux. Ces bases musculaires, dont je termine l'étude, feront le sujet d'un travail complet. On en rencontre plusieurs dans les produits putrides, mais elles sont plus abondantes dans les matières extractives du bouilli de viande et dans l'infusion des diverses glandes. Ce sont des produits nécessaires et constants de nos excréments normales au même titre que l'acide carbonique et l'urée. Je ne crois donc pas qu'on puisse leur conserver le nom de *plomaïnes*, qui veut dire *bases cadavériques*, et je leur ai donné celui de *leucomaïnes*, ou bases dérivées des albuminoïdes (du mot grec λεύκωμα, blanc d'œuf).

On comprend mieux maintenant l'importance des fonctions sécrétoires des reins, du foie, des glandes sudoripares, qui débarrassent l'économie de ces substances toxiques sans cesse formées dans nos tissus. L'auto-infection de l'animal et la maladie commencent dès que ces substances n'étant plus éliminées s'accumulent dans le sang et sont portées par lui aux centres nerveux. L'importance de ce sujet m'a donc engagé, de 1881 à 1883, à reprendre, en collaboration avec M. Étard, l'étude des alcalis de la putréfaction et des nombreux corps qui les accompagnent, puis à revenir seul l'année dernière, sur les leucomaïnes qui se forment durant la vie normale, alcaloïdes dont je continue l'étude et dont je possède aujourd'hui de nombreux échantillons.

Les chimistes qui auraient l'intention d'examiner les alcaloïdes qui se forment chez l'homme ou les animaux durant la vie normale ou pathologique auraient donc à tenir compte des recherches que je viens de rappeler, de celles que M. Brouardel et Boutmy ont publiées en 1879 et 1880, et des

celles par quelques-uns des élèves de Selmi sur les mêmes alcaloïdes produits dans les maladies). J'ajoute que je me propose, dans tous les cas, la continuation de mon travail sur

les bases qui se forment dans les muscles à l'état physiologique.

Parmi les alcaloïdes qui prennent naissance aux dépens des albuminoïdes durant la fermentation putride, nous avons distingué, M. Étard et moi, une parvoline et une hydrocollidine  $C^8H^{13}Az$ . Au sujet de cette dernière base, M. Nencki, se fondant sur des recherches personnelles antérieures relatives à la digestion pancréatique des albuminoïdes, ayant observé qu'il se forme une collidine  $C^8H^{11}Az$  durant cette digestion, s'est autorisé à conclure que notre base putréfactive devait être non une dihydrocollidine, mais la base  $C^8H^{11}Az$  rencontrée par lui dans les produits de la digestion du pancréas (voy. *Bull. Soc. chim.*, t. 30, p. 619). C'est là une erreur gratuite, et à priori, il ne semble pas obligatoire en effet, que la base qui se forme sous l'influence de la digestion pancréatique se confonde avec celle que nous avons trouvée dans les produits de fermentation putride. En fait, notre base est bien une *dihydrocollidine*, comme le démontrent non pas nos premières analyses, mais celles que nous avons publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (t. 97, p. 263). Ses propriétés sont d'ailleurs caractéristiques. Comme les dérivés hydropyridiques depuis découverts, cette base s'oxyde à l'air, réduit rapidement les sels d'or, donne des chloroplatinates très facilement altérables, surtout à chaud; enfin elle bout de 200 à 210°. Or, l'hydrocollidine, dérivée de la nicotine de MM. Cahours et Étard, bout à 205°. La dihydrocollidine, obtenue synthétiquement par M. Oechsner de Coninck en faisant agir le phosphore et l'acide iodhydrique sur la  $\beta$ -collidine dérivée de la cinchonine, bout également vers 205°, et présente comme notre dihydrocollidine des propriétés réductrices énergiques.

#### Recherches sur le samarium; par M. P.-T. CLÈVE.

J'ai déjà publié dans le *Journal of the chemical Society* (1883, n° CCXLIX, p. 362) quelques recherches sur le samarium (voyez *Bull.*, XLI, p. 352). Après cette publication, j'ai examiné un certain nombre de composés du samarium, et je donnerai ici un résumé de mes recherches, qui seront publiées *in extenso* dans les *Actes de la Société des sciences d'Upsala*.

Pour la séparation du samarium des autres terres de la cériote et de l'yttria, on n'a pas de méthodes très complètes. Le samarium paraît accompagner le didyme partout où se trouve cet élément, et on ne réussit à les séparer seulement qu'après des tra-

longs et très minutieux. Le meilleur procédé paraît dans la précipitation partielle des azotates en solution très étendue à l'aide de l'ammoniaque étendue. La sa- concentre dans les premières fractions, qu'il faut sou- des précipitations réitérées jusqu'à ce que le spectre on du didyme soit éliminé. On obtient ainsi un mélange nt, outre de la samarine, de la terre Y<sub>a</sub>, des terres d'yt- On peut alors précipiter la samarine à l'aide du sulfate ium, qui donne avec le samarium un sel double peu dans la solution de sulfate potassique. Bien que les qui accompagnent la samarine, donnent des sulfates beaucoup plus solubles, il est très difficile de les séparer ment. La samarine conserve toujours une coloration jaune nt de la terbine. La meilleure méthode pour l'obtenir siste à la précipiter un très grand nombre de fois par iaque. Les premières fractions sont beaucoup plus foncées dernières, qui deviennent à la longue presque blanches. Poids atomique du samarium a été déterminé par la syn- sulfate, en partant d'un poids connu de l'oxyde. Les ces ont donné les résultats suivants :

| Poids du Sm <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | Poids du sulfate | Proportion<br>pour cent de l'acide<br>dans le sulfate | Poids atomique |
|-----------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------|----------------|
| 1,6735                                  | 2,8278           | 59,180                                                | 149,975        |
| 1,9706                                  | 2,3301           | 59,175                                                | 149,940        |
| 1,1122                                  | 1,8787           | 59,281                                                | 150,120        |
| 1,0634                                  | 1,7966           | 59,190                                                | 150,045        |
| 0,8547                                  | 1,4440           | 59,190                                                | 150,045        |
| 0,7447                                  | 1,2578           | 59,183                                                | 150,000        |

moienne est 150.021, ce qui s'approche tellement du nombre 'on peut admettre ce dernier nombre.

es les déterminations ont été faites avec des fractions dif- s, ce qui prouve que le poids atomique est constant.

pectre du samarium à l'étincelle consiste en un grand e de raies qui ont été enregistrées très exactement par lén (Ofversigt of. Kongl. Svenska Vetemhaps Akademien dlingar, 1883, n° 7, p. 3), qui a déterminé la position de es appartenant au samarium.

solutions des sels de samarium sont remarquables par leur d'absorption, qui a été étudié par MM. Lecoq de Bois- e, Soré et Thalén.



D'après Soret, il y a des bandes d'absorption même à la partie ultra-violette, et d'après M. Becquerel aussi dans la partie ultra-rouge (voyez Frémy, *Encyclopédie chimique*, t. III, p. 147).

Le métal samarium n'est pas encore isolé.

L'*oxyde de samarium*,  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ , est une poudre d'un blanc très légèrement jaunâtre; il est infusible, irréductible dans un courant d'hydrogène. Il ne s'oxyde pas lorsqu'on le chauffe dans un courant d'oxygène. Il se dissout aisément dans les acides en donnant des sels jaunes. La densité est 8.347. Vol. moléc. 41.7.

L'*hydrate de samarium* est un précipité gélatineux; après dessiccation, il constitue des fragments résinoïdes à couleur jaunâtre. L'hydrate attire l'acide carbonique de l'air, mais avec moins d'avidité que les hydrates de lanthane et de didyme.

*Sels de samarium*. Ils ont une couleur jaune de topaze ou de soufre. Les sels à l'état pulvérulent sont presque blancs. Les solutions ont une saveur sucrée et fortement astringente. Les solutions ont les mêmes réactions que les sels des autres terres. Ils donnent avec les alcalis et les autres sulphydrates des précipités d'hydrate, insolubles dans un excès des réactifs. Les carbonates alcalins donnent des précipités amorphes, aisément solubles dans un excès de réactif, mais il se sépare bientôt des sels doubles cristallins peu solubles. L'acide oxalique précipite l'oxalate sous la forme d'une masse caséeuse, qui devient bientôt pulvérulente. L'oxalate est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique concentré et chaud. Les oxalates alcalins précipitent des poudres blanches très divisées.

Ces précipités consistent en oxalates doubles.

L'acétate de sodium et l'hyposulfite de sodium ne produisent aucun précipité. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité, jaune sale, d'un sel triple. L'acide tartrique produit un précipité blanc et volumineux, soluble dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale précipite après quelque temps à la température ordinaire une poudre blanche, qui se dépose immédiatement lorsqu'on chauffe. Le sulfate de potassium donne avec les sels de samarium un précipité peu soluble d'un sel double. La solution saturée du sel potassique renferme par litre environ 0<sup>rs</sup>,5 de  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ .

Le dosage de la samarine s'effectue de la même manière que celui des oxydes de lanthane et de didyme. On peut doser le samarium comme oxyde, obtenu par la calcination de l'hydrate ou de

te, ou bien comme sulfate, qui supporte la température du naissant. On ne peut pas complètement séparer la samarine side phosphorique par la fusion avec du carbonate de so- La séparation complète s'effectue à l'aide de l'acide oxa-

*fluorure de samarium*,  $2\text{SmF}^3, \text{H}^2\text{O}$ , c'est un précipité géla- et transparent, qui devient pulvérulent lorsqu'on le chauffe. à  $100^\circ$ , il a donné 70,42 Sm au lieu de 69,44.

*chlorure de samarium*,  $\text{SmCl}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$ , forme de grands ox, déliquescents dans l'air humide. Poids spécifique 2,383. mol. 152,9.

*oxychlorure de samarium*,  $\text{SmOCl}$ . Il a été obtenu par le flage de l'oxyde dans un courant de chlore. L'oxyde se soufle avec incandescence et donne une poudre blanche de spécifique 7,017. Vol. mol. 28,7. L'analyse a donné : 74,46 Cl=17,46 au lieu de 74,44 et 17,62.

*bromure de samarium*,  $\text{SmBr}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$ . Il cristallise sur e sulfurique en grands cristaux tabulaires et très déliques- ; poids spécif. = 2,971. Vol. mol. = 167,6. L'analyse a : Sm = 30,12, Br = 48,19 au lieu de 30,06 et 47,61.

*chloroplatinate de samarium*,  $\text{SmPtCl}^7 + 10\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ . Il cris- en prismes orangés, déliquescents. Densité = 2,712. Vol. = 288,5. L'analyse a donné : Pt 24,22 et Pt + Sm<sup>3</sup>SO<sup>4</sup> 62,53 u de 24,92 et 62,49.

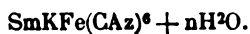
*chloraurate de samarium*,  $\text{SmAuCl}^6 + 10\text{H}^2\text{O}$ . Il forme des rhombiques et déliquescentes, d'une couleur jaune intense. ité 2,742. Vol. mol. 269,5. L'analyse a donné :

|    | Trouvé |       | Calculé |
|----|--------|-------|---------|
| Au | 26,63  | 26,59 | 26,52   |
| Sm | —      | 20,29 | 20,30   |
| Cl | 28,55  | —     | 28,82   |

*bromoaurate de samarium*,  $\text{SmAuBr}^6 + 10\text{H}^2\text{O}$ . Il cristal- n tables épaisses et déliquescentes d'une couleur brune très e. Densité 3,39. Vol. mol. 296,7. L'analyse a donné :

|    | Trouvé |       | Calculé |
|----|--------|-------|---------|
| Au | 19,49  | 19,38 | 19,48   |
| Sm | 15,04  | —     | 14,91   |
| Br | —      | 47,98 | 47,72   |

*procyanure de samarium et de potassium*,



C'est un précipité d'un jaune sale, qu'on obtient en traitant un sel de samarium par le ferrocyanure potassique. Séché à  $100^{\circ}$  il renferme  $3\text{H}_2\text{O}$ .

*Platinocyanure de samarium*,  $\text{Sm}^2\text{Pt}^3(\text{CAz})^{12}, 18\text{H}_2\text{O}$ . On l'obtient par double décomposition entre le platino-cyanure de baryum et le sulfate de samarium. Il cristallise en prismes jaunes à reflets bleuâtres, qui atteignent une grandeur considérable. L'analyse a donné 38,69 0/0 Pt et 77,49 0/0 Pt +  $\text{Sm}^23\text{SO}^4$  au lieu de 38,46 et 77,12. Densité 2,744. Vol. mol. 554,3.

*Sulfocyanate de samarium*,  $\text{Sm}(\text{CAzS})^3, 6\text{H}_2\text{O}$ . Il est très soluble et cristallise en aiguilles déliquescentes. L'analyse a donné 34,12 0/0 Sm au lieu de 34,72. Le sulfocyanate s'unit au cyanure de mercure pour former un sel double  $\text{Sm}(\text{CAzS})^3, 3\text{Hg}(\text{CAz})^2, 12\text{H}_2\text{O}$ , cristallisant en aiguilles incolores de la densité 2,745. Vol. mol. 472,1. L'analyse a donné Sm 0/0 : 11,80; Hg 0/0 : 46,90;  $\text{H}_2\text{O}$  0/0 : 46,11; au lieu de 11,57; 46,30 et 46,67.

*Azotate de samarium*,  $\text{Sm}3\text{AzO}^3, 6\text{H}_2\text{O}$ . Cristallise en prismes aplatis et radiés. Densité 2,375. Vol. mol. 186,9. L'analyse a donné 39,70 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 39,19.

*Iodate de samarium*,  $\text{Sm}3\text{IO}^3, 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $2\text{H}_2\text{O}$  séché à  $100^{\circ}$ . C'est un précipité amorphe, que la solution de l'acide iodique donne avec les sels de samarium. L'analyse a fourni 25,71 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  et 70,80 0/0  $\text{I}^2\text{O}^5$  au lieu de 24,47 et 70,46.

*Periodate de samarium*,  $\text{SmIO}^5, 4\text{H}_2\text{O}$ . L'acide periodique donne avec les sels de samarium un précipité amorphe et volumineux, qui devient bientôt cristallin et composé d'aiguilles, visibles à l'œil nu. Densité 3,793. Vol. mol. 113,1. L'analyse a donné : 39,46  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  et 43,63  $\text{I}^2\text{O}^7$  au lieu de 40,56 et 42,66.

*Sulfate de samarium* : 1° Sel anhydre,  $\text{Sm}^23\text{SO}^4$ . C'est une poudre blanche jaunâtre de densité 3,898. Vol. mol. 150,8; 2° sel cristallisé,  $\text{Sm}^23\text{SO}^4, 8\text{H}_2\text{O}$ . On l'obtient en évaporant la solution soit à la température ordinaire, soit au bain-marie. Densité 2,930. Vol. mol. 249,6. L'analyse a donné 39,99 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  et 46,62  $\text{H}_2\text{O}$  au lieu de 39,86 et 46,49.

*Sulfate de samarium et de potassium*,  $2\text{Sm}^23\text{SO}^4, 9\text{K}^2\text{SO}^4, 3\text{H}_2\text{O}$ . Il a été obtenu par l'acétate de samarium et un excès du sulfate de potassium. Poudre blanche peu soluble dans une solution saturée de sulfate de potassium. 1 litre de cette solution renferme environ 0<sup>re</sup>,5  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ . Analyses :  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  25,17;  $\text{K}^2\text{O}$  31,00;  $\text{H}_2\text{O}$  1,96 au lieu de 24,87; 31,31; 1,93.

*Sulfate de samarium et de sodium*,  $\text{SmNa}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (?)$ . Les solutions du sulfate simple étant mélangées, laissent déposer bientôt une poudre blanche à peine cristalline. 1 litre de la solution du sel dans la solution saturée du sulfate de sodium renferme environ  $25,4 \text{ Sm}_2\text{O}_3$ . L'analyse a donné :  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  44,08;  $\text{Na}_2\text{O}$  8,81;  $\text{SO}_3$  41,53;  $\text{H}_2\text{O}$  5,61 au lieu de 45,43; 8,09; 41,78; 4,70.

*Sulfate de samarium et d'ammonium*,  $\text{SmAzH}_4^2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Il forme de petits cristaux jaunâtres, peu solubles. Densité 2,675. Vol. mol. 161,5. L'analyse a donné : 40,01 à 40,29  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et 16,49 au lieu de 40,28 et 16,71.

Le sel anhydre possède la densité 3,191. Vol. mol. 112,8.

*Sélénate de samarium*. Sel anhydre,  $\text{Sm}_2^3\text{SeO}_4$ , forme une poudre jaunâtre de densité 4,077. Vol. mol. 178,8.

*Sel cristallisé* : 1°  $\text{Sm}_2^3\text{SeO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Il forme de petits cristaux jaunes et très solubles, qu'on obtient par l'évaporation à une température supérieure à  $15^\circ$ . Densité : 3,327. Vol. mol. 262,4. L'analyse a donné  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  : 39,48 à 39,99;  $\text{SeO}_3$  : 43,37;  $\text{H}_2\text{O}$  : 16,29 à 16,62 au lieu de 39,86; 43,64; 16,50; 2°  $\text{Sm}_2^3\text{SeO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Il cristallise à environ  $10^\circ$  en prismes brillants, s'altérant vite à l'air. Densité 3,009. Vol. mol. 314. L'analyse a donné :  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  37,70;  $\text{H}_2\text{O}$  à  $100^\circ$  12,79, à  $230^\circ$  9,04 au lieu de 36,83; 13,32 ( $7\text{H}_2\text{O}$ ) et 9,53 ( $5\text{H}_2\text{O}$ ).

*Sélénate de samarium et potassium*,  $\text{SmK}_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Il cristallise en petits prismes brillants et radiés, d'une couleur jaune de topaze, aisément solubles dans l'eau. Densité 3,541. Vol. mol. 149,4. L'analyse a donné : 32,60 0/0  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; 48,04  $\text{SeO}_3$ , 8,85  $\text{K}_2\text{O}$  et 10,23  $\text{H}_2\text{O}$  au lieu de 32,89; 48,01; 8,90 et 10,21.

Le sel anhydre a pour densité 3,956. Volume moléculaire 120,1.

Le sélénate de samarium ne donne pas de sel double avec le sélénate de sodium.

*Sélénate de samarium et d'ammonium* —  $\text{SmAzH}_4^2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — D'une solution, contenant du séléniate d'ammonium en excès, on obtient des mamelons durs, composés d'aiguilles serrées. Le sel est assez soluble dans l'eau. Densité 3,274. Volume moléculaire 155,3.

L'analyse a donné :  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  33,78 à 34,15;  $\text{SeO}_3$  49,53, à 49,67  $\text{H}_2\text{O}$  10,58 à 10,86. La formule exige les nombres : 34,25; 50,00 et 10,63.

Le sel anhydre a pour densité 3,805. Volume moléculaire 119,3.

*Sulfite de samarium*,  $\text{Sm}_2^3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — L'oxyde de samarium

se dissout aisément dans l'acide sulfureux aqueux et la solution dépose, lorsqu'on la chauffe, une poudre blanche et amorphe, perd à 100° 1 molécule  $H^2O$ . L'analyse a donné 58,15 0/0  $Sm^2O^3$  au lieu de 58,59.

*Sélénites de samarium.* — Une solution du sélénite neutre, sodium donne avec le sulfate de samarium un précipité amorphe et gélatineux d'un sel basique, ayant pour composition



(séché à 100°).

Une solution de l'acide sélénieux produit dans la solution l'acétate de samarium un précipité volumineux, qui se transforme bientôt en une poudre cristalline et lourde, ayant pour composition,  $Sm^2O^3, 4SeO^2, 5H^2O$ . Son analyse a donné : 38,90 à 38,95  $Sm^2O^3$ , 49,61 à 50,07 0/0  $SeO^2$  et 6,29 à 6,28  $H^2O$  au lieu de 39,46, 50,34 et 6,12 ( $= 3H^2O$ ).

*Carbonate de samarium* —  $Sm^2CO^3, 3H^2O$ . — L'azotate de samarium, en suspension dans l'eau, s'unit à l'acide carbonique en donnant une poudre, composée d'aiguilles regroupées. Le sel est insoluble dans l'eau et perd à 100° 1 molécule  $H^2O$ . L'analyse du sel séché à 100° (contenant  $2H^2O$ ) a donné 66,66 à 66,87 0/0  $Sm^2O^3$  et 25,88 0/0 au lieu de 67,44 et 25,85.

*Carbonate de samarium et de potassium* —  $SmK^2CO^3, 6H^2O$ . — L'azotate de samarium donne avec un grand excès de bicarbonate de potassium un précipité amorphe, qui se transforme rapidement à la température ordinaire en aiguilles aplaties brillantes.

L'analyse a donné : 41,78 à 41,96 0/0  $Sm^2O^3$  et 10,92 à 11,36 0/0  $K^2O$  au lieu de 41,72 et 11,29.

*Carbonate de samarium et d'ammonium*, —  $SmAzH^4_2CO^3, 2H^2O$ . — Le carbonate d'ammonium donne avec l'azotate de samarium un précipité qui, avec un excès du réactif, se transforme en une poudre compacte, composée de granules arrondis.

Le sel perd à 100° de l'eau et de l'ammoniaque. L'analyse a donné 52,82 0/0  $Sm^2O^3$  et 8,81  $(AzH^4)_2O$  au lieu de 53,70 et 8,02.

*Carbonate de sodium et de samarium* —  $SmNa^2CO^3, 8H^2O$ . — L'azotate de samarium donne avec le carbonate de sodium un précipité volumineux, qui après quelque temps devient cristallin. L'analyse a donné : 40,16 0/0  $Sm^2O^3$ , 7,91 0/0  $Na^2O$  au lieu de 39,82 et 7,09. — Ce sel perd à 100°  $6H^2O$  (trouvé 24,560/0 au lieu de 24,71).

## PHOSPHATES DE SAMARIUM.

1. — *L'orthophosphate anhydre*  $\text{SmPO}_4$ . — Il a été obtenu par la saturation du métaphosphate de sodium en fusion avec de l'oxyde de samarium. Le verre, jaune de vin, ainsi obtenu, devient opaque lorsqu'on le chauffe au rouge naissant à cause de la formation de petits cristaux très bien définis, ressemblant à la monazite.

Le phosphate, qui est insoluble dans l'acide azotique, a pour densité 5,827. Volume moléculaire 42,0.

L'analyse a donné : 71,21 à 71,31 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}_3$  et 27,83 0/0  $\text{P}^2\text{O}_5$  au lieu de 71,02 et 28,98.

2. *L'orthophosphate hydraté*  $\text{SmPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(?)$ . — C'est un précipité amorphe et blanc, qu'on obtient par l'addition du phosphate sodique ( $\text{Na}^2\text{HPO}_4$ ) à la solution d'un sel de samarium. L'analyse du sel séché à l'air a donné :  $\text{Sm}^2\text{O}_3$  59,34,  $\text{P}^2\text{O}_5$  26,78 et  $\text{H}_2\text{O}$  14,44 au lieu de 61,92 ; 25,27 ; 12,81.

3. *Pyrophosphate de samarium* —  $\text{SmHP}^2\text{O}_7, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — L'hydrate de samarium se dissout dans l'acide pyrophosphorique et la solution dépose bientôt des croûtes dures et cristallines.

Par dessiccation à  $100^\circ$ , le sel perd 10,79 0/0  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 4/7$  ou 10,80 0/0). — L'analyse a donné : 44,97 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}_3$ , 36,47 0/0  $\text{P}^2\text{O}_5$  et 17,95 0/0 au lieu de 44,84 ; 36,60 ; 18,55.

4. *Anhydro-métaphosphate de samarium* —  $\text{Sm}^2\text{O}_3\text{P}^2\text{O}_5$ . — Ce sel, appartenant à une nouvelle série de phosphates, se forme lorsqu'on ajoute du sulfate anhydre de samarium à l'acide métaphosphorique chauffé au rouge. En traitant la masse avec de l'eau on obtient une poudre brillante, composée de cristaux microscopiques bien formés. Le sel est insoluble dans l'acide azotique, même bouillant.

La densité est 3,487 et le volume moléculaire 151, 7.

L'analyse a donné : 33,03 à 33,46 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}_3$  et 66,48 à 67,04 0/0  $\text{P}^2\text{O}_5$  au lieu de 32,89 et 67,11.

*Vanadates de samarium*. — La solution neutre d'un sel de samarium donne avec le métavanadate d'ammonium un précipité blanc jaunâtre, d'une division extrême. Il paraît être le métavanadate de samarium. Lorsqu'on ajoute du bivanadate de sodium à la solution de l'azotate de samarium, on obtient un précipité amorphe, probablement de métavanadate, et il se dépose de la solution orangée de grands cristaux bien formés, dont quelques-uns sont rouges et d'autres jaunes.

Le sel rouge —  $\text{Sm}^2\text{O}^3, 5\text{V}^2\text{O}^5, 28\text{H}^2\text{O}$ , a pour densité 2,524; volume moléculaire 349. Son analyse a donné : 20,03 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ , 51,22 0/0  $\text{V}^2\text{O}^5$  et 28,19 0/0  $\text{H}^2\text{O}$ , au lieu de 19,75; 51,65; 28,08.  
 — Le sel jaune —  $\text{Sm}^2\text{O}^3, 5\text{V}^2\text{O}^5, 24\text{H}^2\text{O}$ , a pour densité 2,534; volume moléculaire 322. L'analyse a donné :  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  20,71  $\text{V}^2\text{O}^5$  53,25  $\text{H}^2\text{O}$  26,04 au lieu de 20,59; 53,85 et 25,56.

*Borate de samarium* —  $\text{SmB}_3\text{O}_6$ . — Il a été obtenu par la voie sèche par la fusion de l'oxyde de samarium avec du borax en rouge blanc.

On obtient un verre jaunâtre et transparent, qui se trouble, lorsqu'on le chauffe quelque temps au rouge naissant. Il se forme dans la masse vitreuse des cristaux micacés ou lamelles à six angles, atteignant souvent quelques millimètres de diamètre. On peut les isoler par le traitement de la masse pulvérisée avec de l'eau, acidulée par l'acide chlorhydrique, mais il faut opérer avec précaution, parce que l'acide chlorhydrique peut aisément dissoudre le borate. La densité du borate est 6,048 et le volume moléculaire 34,56.

L'analyse a donné 83,20 à 83,21 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 83,25.

*Molybdate de samarium* —  $\text{Sm}^2\text{MoO}_4$ . — La solution de molybdate d'ammonium donne avec l'azotate de samarium un précipité blanc et amorphe, qu'on n'a pas analysé. Lorsqu'on chauffe au rouge blanc de l'oxyde de samarium et de l'acide molybdique en quantités calculées et mélangées avec un grand excès de chlorure de sodium on obtient des cristaux d'un éclat adamantin, colorés en violet par une petite quantité d'oxydes inférieurs du molybdène. Ces cristaux, qui sont visibles, à la loupe, ont la forme d'un octaèdre à base rhombique ou même de prismes terminés par des prismes verticaux.

La densité du molybdate, qui était souillé d'une certaine proportion de  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ , a été trouvée égale à 5,95.

*Molybdate de samarium et sodium* —  $\text{PmNa}_2\text{MoO}_4$ . — Il se forme en même temps que le molybdate simple. Il cristallise en aiguilles capillaires, dont la densité = 5,265. Les acides décomposent le sel avec facilité. L'analyse a donné 34,48 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  et 7,19 0/0  $\text{Na}_2\text{O}$  au lieu de 35,29 et 6,29.

*Métatungstate de samarium* —  $\text{Sm}^2\text{O}^3, 12\text{TlO}_3, 35\text{H}^2\text{O}$ . — On l'obtient par la décomposition double entre le sulfate et le métatungstate de baryum. Il est très soluble et cristallise en octaèdres à base rhombique et d'une couleur jaune de paille.

Densité 3,994. Volume moléculaire 942. L'analyse a donné : 9,30 et 9,41 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ , 73,37 et 73,59 0/0  $\text{TuO}^3$  et 16,75 à 16,88  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 9,25; 74,08 et 16,75.

*Chromate de samarium et de potassium* —  $\text{SmK}_2\text{CrO}^4, 3\text{H}^2\text{O}$ . — Le chromate neutre de potassium donne avec un excès d'azotate de samarium un précipité jaune et volumineux, qui devient cristallin. Le sel devient anhydre à  $100^\circ$ . L'analyse a donné  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  39,19;  $\text{K}^2\text{O}$  11,02;  $\text{CrO}^3$  43,31;  $\text{H}^2\text{O}$  6,38 au lieu de 38,74; 10,49; 44,76 et 6,01.

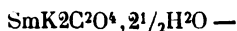
*Formiate de samarium*. —  $\text{Sm}_3\text{CHO}^2$ . — C'est une poudre blanche et compacte, peu soluble dans l'eau. Densité 3,733. Volume moléculaire 76,35. L'analyse a donné 60,99 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 61,05.

*Acétate de samarium* —  $\text{Sm}_3\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ . — Il cristallise à la température ordinaire en cristaux jaunes et bien formés de la densité 1,940. Volume moléculaire 205,6. Le sel anhydre a pour densité 2,208, volume moléculaire 148,1. L'analyse du sel cristallisé a donné 43,67 à 43,76 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  et 17,66 à 17,79 0/0  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 43,61 et 18,05.

*Propionate de samarium* —  $\text{Sm}_3\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ . — Il cristallise à la température ordinaire en tables rhombiques d'une couleur jaune de topaze de la densité 1,786; volume moléculaire 237. L'analyse a donné 41,60 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  et 12,72 à 12,74  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 41,41 et 12,76. — Le sel anhydre a pour densité 1,894 et le volume moléculaire est de 194,8.

*Oxalate de samarium* —  $\text{Sm}_3\text{C}^2\text{O}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ . — C'est un précipité blanc jaunâtre et cristallin, insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'eau acidulée. Le sel perd  $6\text{H}^2\text{O}$  à  $100^\circ$ . L'analyse a donné 46,25 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 46,77.

*L'oxalate de samarium et de potassium*



L'oxalate neutre de potassium donne avec l'azotate de samarium un précipité amorphe et blanc très dense. Séché à l'air, le sel a donné à l'analyse : 41,39  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ ; 11,47  $\text{K}^2\text{O}$  et 10,89  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 42,43; 11,48 et 10,97.

*Éthylsulfate de samarium* —  $\text{Sm}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{SO}^4, 9\text{H}^2\text{O}$ . — On l'a obtenu par double décomposition entre le sulfate et l'éthylsulfate de samarium. Il cristallise en cristaux polyédriques assez volumineux et très solubles, inaltérables à l'air. Il se décompose



à 100°. Densité 1,880; volume moléculaire 365,4. Son analyse a donné 25,17 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 25,33.

*Succinate de samarium* —  $\text{Sm}^2\text{3C}^4\text{H}^4\text{O}^4, 5\text{H}^2\text{O}$  (ou  $3\text{H}^2\text{O}$  séché à 100°). — La solution de l'acétate de samarium ne se trouble pas par l'addition d'une solution d'acide succinique, mais on obtient, lorsqu'on chauffe, un précipité blanc, volumineux et microcristallin. Le sel séché à 100° (ou avec  $3\text{H}^2\text{O}$ ) a donné 49,87 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 49,57.

*Tartrate de samarium*  $\text{Sm}^2\text{3C}^4\text{H}^4\text{O}^6, 6\text{H}^2\text{O}$  (ou  $2\text{H}^2\text{O}$ , séché à 100°). — L'acétate de samarium donne avec l'acide tartrique un précipité volumineux et blanc, qui devient lourd et grenu, lorsqu'on chauffe. Récemment précipité il est soluble dans l'ammoniaque, mais la solution se trouble après quelque temps ou lorsqu'on chauffe. Le sel, séché à 100°, a donné 44,92 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 44,61.

*Citrate de samarium* —  $\text{SmC}^6\text{H}^5\text{O}^7, 6\text{H}^2\text{O}$  (ou  $\text{H}^2\text{O}$ , séché à 100°). — L'acide citrique donne avec l'acétate de samarium un précipité blanc et amorphe. Il se dissout dans l'ammoniaque, et la solution ne se trouble pas, lorsqu'on la chauffe. L'analyse du sel séché à 100° a donné 49,03 0/0  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  au lieu de 48,74.

Contribution à l'étude des alcaloïdes;  
par M. GEHSNER DE CONINCK (Note préliminaire) (1).

I. — RÉACTIONS COMPARÉES DE L' $\alpha$ -PICOLINE ET DE LA  $\gamma$ -LUTIDINE  
(DU GOUDRON DE HOUILLE).

Les sels dont la liste suit sont précipités à froid, les solutions employées étaient concentrées sans être saturées.

|                                                    | $\alpha$ -PICOLINE.                                                 | $\gamma$ -LUTIDINE. |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Chlorure d'aluminium.....                          | précipité gélatineux immédiat.                                      | Id.                 |
| Chlorure de zinc.....                              | la liqueur s'échauffe; précipité blanc constitué par un sel double. | Id.                 |
| Chlorure ferrique.....                             | précipité immédiat.                                                 | Id.                 |
| Chlorure mercurique (en solution alcoolique) ..... | précipité blanc floconneux abondant.                                | précipité blanc.    |

(1) Cette communication a été faite en grande partie au congrès de Blois, dans les séances des mercredis 10 et jeudi 11 septembre 1884.

|                           | α-PICOLINE.                                                                                                             | γ-LUTIDINE.                                                                                                                                 |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| manganeux.....            | trouble laiteux puis précipité blanc pulvérulent.                                                                       | Id.                                                                                                                                         |
| de baryum.....            | rien d'abord; le lendemain léger précipité blanc.                                                                       | légère émulsion d'abord, le lendemain faible précipité blanc.                                                                               |
| de magnésium.....         | rien d'abord; le lendemain rien.                                                                                        | émulsion d'abord; le lendemain léger précipité.                                                                                             |
| de mercure.....           | précipité blanc pulvérulent amorphe.                                                                                    | précipité blanc pulvérulent devenant cristallin.                                                                                            |
| de bismuth.....           | précipité blanc floconneux.                                                                                             | Id.                                                                                                                                         |
| de cobalt.....            | la liqueur devient rouge violacé, trouble laiteux puis léger précipité pulvérulent blanc.                               | même effet produit; le précipité blanc est grenu.                                                                                           |
| de nickel.....            | rien d'abord; quelques heures après louche sensible; le lendemain précipité vert pulvérulent.                           | précipité floconneux vert se déposant lentement. En solution étendue, pas de précipité d'abord, louche sensible au bout d'un certain temps. |
| l'argent.....             | rien d'abord; le lendemain rien.                                                                                        | d'abord louche blanc: au bout de plusieurs heures précipité brun clair.                                                                     |
| ferreux.....              | précipité verdâtre jaunissant rapidement à l'air.                                                                       | Id.                                                                                                                                         |
| de cuivre.....            | précipité blanc bleuâtre se redissolvant dans un excès du réactif; liqueur bleu foncé ressemblant à la liqueur céleste. | Id.                                                                                                                                         |
| état de plomb.....        | rien d'abord; le lendemain précipité blanc amorphe.                                                                     | Id.                                                                                                                                         |
| de plomb.....             | en solution étendue rien; en solution concentrée précipité blanc ténu (avec excès de base).                             | Id.                                                                                                                                         |
| cyanure de potassium..... | rien d'abord; après 48 heures rien.                                                                                     | Id.                                                                                                                                         |
| cyanure de potassium..... | rien d'abord; après 48 heures rien.                                                                                     | Id.                                                                                                                                         |
| .....                     | rien d'abord, le lendemain rien; après 48 heures cristaux transparents dans la liqueur.                                 | Id.                                                                                                                                         |

Je n'insiste pas sur l'action des chlorures d'or et de platine sur les deux bases que j'ai étudiées ; on sait qu'en général si les solutions de ces chlorures sont concentrées, il y a précipitation immédiate par les bases pyridiques avec formation de sels doubles.

Je ferai remarquer qu'au bout d'un temps assez long (plusieurs jours et même plusieurs semaines) :

La  $\gamma$ -lutidine et le chlorure de baryum ont fourni une coloration rouge solférino ;

La même base et le borax ont donné une coloration violet améthyste ;

Avec la même base et le ferricyanure de potassium on a observé une coloration rouge brun clair.

Le sodium polymérise à froid l' $\alpha$ -picoline ; si à 20 grammes de la base récemment distillée, on ajoute 4 grammes de sodium décapé et coupé en petits morceaux, le métal ne tarde pas à se recouvrir d'un dépôt noirâtre ; au bout de 3 à 4 jours, le liquide s'est épaissi et a pris une teinte foncée ; en même temps s'est développée une magnifique coloration bleue rappelant le bleu de diphenylamine. Au bout de 4 à 5 jours, tout s'est pris en masse.

Les mêmes phénomènes se passent lorsqu'on soumet à l'action de 4 grammes de sodium 21 grammes de  $\gamma$ -lutidine fraîchement rectifiée. Au bout de 5 jours, le liquide *plus épais* a pris une teinte rougeâtre, et si l'on agite la fiole on voit apparaître sur les parois une coloration bleu foncé. Au bout de 6 à 7 jours, tout est pris en masse ; il n'y a donc qu'une différence de temps dans la polymérisation de la base en C<sup>6</sup> et celle de la base en C<sup>7</sup>.

J'ai essayé l'action du sodium sur l'aniline (isomère des picolines) et ai employé les mêmes proportions de la base et du métal. Mais même au bout de trois mois, on observe seulement que l'aniline s'est un peu colorée ; *elle ne s'est pas épaissie, et il ne s'est formé aucun produit solide.*

Il n'en est pas de même lorsqu'on traite la  $\beta$ -lutidine (dérivée de la brucine) par le sodium ; il suffit de 3 jours pour que le composé sodé se forme. La base s'épaissit rapidement, et on observe une coloration rouge grenat qui vire bientôt au rouge sale.

Le sodium est sans action sur un mélange de toluidine et d'aniline.

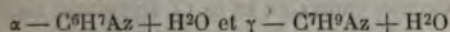
Nous nous trouvons donc ici en présence d'un caractère très

réussir; finalement, l'éther évaporé abandonne des liquides oléagineux, plus denses que l'eau, bouillant à haute température.

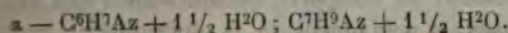
est seulement alors que je traite par l'eau avec précaution; l'action est assez vive, mais lorsque la quantité d'eau ajoutée suffisante, on voit surnager une couche liquide grâce à la pellicule formée, qu'on lave plusieurs fois à l'eau distillée; on décide, on lave avec une eau très légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique ordinaire, on siphonne cette eau; il ne reste plus qu'à sécher et à rectifier.

Les chloroplatinates d' $\alpha$ -picoline et de  $\gamma$ -lutidine subissent la réaction d'Anderson, c'est-à-dire, qu'il y a formation d'un sel simple, puis d'un sel totalement modifié, très insoluble, pouvant servir à doser avec une grande exactitude les deux bases.

Il me reste à parler de l'action de l'humidité sur ces deux alcaloïdes. Lorsqu'on les expose à l'air ou bien à une atmosphère saturée de vapeur d'eau, on obtient au bout d'un temps variable des liquides mobiles présentant la composition



et cette action se prolonge la composition devient :



On se souvient peut-être que j'avais observé des faits semblables, lors de mes recherches sur les bases pyridiques dérivées de la cinchonine (1); mais à cette époque déjà je n'avais pas dû considérer comme de véritables hydrates les composés  $\beta - C^7H^9Az + H^2O$  et  $\beta - C^8H^{11}Az + H^2O$ .

Aujourd'hui je suis persuadé qu'il y a là un phénomène de

voir est pleinement confirmée par les variations que subissent les constantes physiques de ces substances (point d'ébullition sous pression réduite, densités, etc.) En outre, à mesure que l'eau se dissout, la combinaison avec les iodures alcooliques devient plus lente, et au lieu d'être l'affaire de quelques heures, elle exige un ou plusieurs jours pour devenir totale.

Je rectifierai ici une erreur qui s'est glissée dans mon mémoire sur la  $\gamma$ -lutidine du goudron de houille (1); lorsque j'ai mesuré la vitesse de combinaison de cette base, j'ai insisté sur la lenteur extrême de la réaction (2).

J'ai reconnu depuis que la base était hydratée, et j'ai comparé de nouveau les vitesses de combinaison entre la  $\beta$ -lutidine (de la cinchonine) et la  $\gamma$ -lutidine récemment distillées, c'est-à-dire *anhydres*, et très pures.

*Expérience I.* 4 grammes de  $\gamma$ -lutidine sont mélangés avec 5<sup>gr</sup>,84 d'iodure d'éthyle pur; la combinaison est totale au bout de 30 heures (température du laboratoire = 26°).

*Expérience II.* 4 grammes de  $\beta$ -lutidine, dans les mêmes conditions, s'unissent au même poids d'iodure éthylique dans l'espace de 4 heures.

Ce résultat ne change donc en rien les conclusions de ma note sur les vitesses de combinaison entre les bases pyridiques et les iodures d'alcools. (*Bull.*, t. 40, p. 276 à 279.)

## II. RÉACTIONS COMPARÉES DE LA PYRIDINE (DU GOUDRON DE HOUILLE) DE LA PIPÉRIDINE ORDINAIRE ET DE LA PIPÉRIDINE DE SYNTHÈSE.

La pipéridine est l'hexahydrure de pyridine; j'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer quelques-unes des réactions de ces deux bases, et notamment de la pipéridine de synthèse. J'ai hydrogéné à cet effet 350 grammes de pyridine pure au moyen du sodium et de l'alcool. La base obtenue par ce procédé bouillait à 106-109° sous une pression de 769 millimètres (corrigé).

(1) *Bull.* t. 41, p. 249 à 254.

(2) Je rappelle toutefois que la température du laboratoire était très basse pendant toute la durée de l'expérience faite alors.

|                                           | PYRIDINE.                                                                     | PIPÉRIDINE ORDINAIRE.                                                                                             | PIPÉRIDINE DE SYNTHÈSE.                   |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| te de nickel.....                         | pas de précipité à froid, même au bout de 3 mois; précipité à chaud.          | précipité vert clair gélatineux immédiat.                                                                         | précipité vert clair gélatineux immédiat. |
| te de cobalt.....                         | pas de précipité à froid, même au bout de plusieurs jours; précipité à chaud. | précipité violet gélatineux instantané.                                                                           | précipité violet gélatineux instantané.   |
| te d'argent.....                          | ne précipite pas d'abord; le lendemain rien.                                  | précipité immédiat d'oxyde d'argent.                                                                              | précipité immédiat d'oxyde d'argent.      |
| ate de bismuth...                         |                                                                               | précipité blanc floconneux immédiat.                                                                              |                                           |
| te de cuivre.....                         |                                                                               | précipité blanc bleuâtre ne se redissolvant pas dans un excès du réactif.                                         |                                           |
| te ferreux.....                           |                                                                               | précipité verdâtre floconneux.                                                                                    | précipité verdâtre floconneux.            |
| ure de zinc.....                          |                                                                               | précipité blanc gélatineux immédiat; la liqueur s'échauffe.                                                       |                                           |
| ure de magnésium.                         | rien d'abord; le lendemain rien.                                              | précipité blanc gélatineux immédiat.                                                                              | précipité blanc gélatineux immédiat.      |
| ure mercurique..<br>(solution alcoolique) |                                                                               | précipité blanc caillotté immédiat.                                                                               |                                           |
| ure de baryum...                          | rien d'abord; le lendemain très faible précipité blanc.                       | rien d'abord au bout de 24 heures, faible précipité blanc.                                                        |                                           |
| ure d'aluminium.                          |                                                                               | précipité gélatineux immédiat.                                                                                    | Id.                                       |
| ure de manganèse                          |                                                                               | précipité blanc épais immédiat.                                                                                   | Id.                                       |
| ure de platine...                         |                                                                               | rien d'abord, la liqueur s'échauffe; par l'évaporation spontanée, dépôt d'un sel jaune orangé clair en aiguilles. |                                           |
| ure d'or.....                             |                                                                               | précipité jaune clair immédiat.                                                                                   | Id.                                       |
| ure ferrique....                          | précipité de rouille immédiat.                                                | Id.                                                                                                               | Id.                                       |
| ure de mercure..                          |                                                                               | précipité blanc cristallin immédiat.                                                                              |                                           |



lames, cuivre en tournure, fer en limaille, mercure à des températures, antimoine pulvérisé, arsenic pur en arsenic impur (*cobalt*). Toutes ces expériences ont des résultats négatifs.

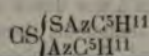
Le chloroplatinate de pipéridine se dépose inaltéré de sa solution aqueuse, même lorsqu'on la fait bouillir pendant le temps nécessaire pour modifier totalement le chloroplatinate de pyridine.

Le chloroplatinate de pyridine peut servir à doser cette base très exactement; le sel double, difficile à obtenir pur, se forme dans la première phase de la réaction d'Anderson; avec la pipéridine, le sel est semblable: quel que soit le moment où l'on arrête l'ébullition de la solution aqueuse, on retrouve toujours les mêmes ai-

les. Le chloroplatinate de pipéridine du goudron de houille est aussi hygroscopique que les chloroplatinates homologues supérieurs, mais elle s'en distingue par sa facilité à former un trihydrate,  $C^5H^5Az + 3H^2O$ , qui existe dans les huiles de houille d'où il a été extrait par MM. Goldschmidt et Constam (2).

La pipéridine est beaucoup moins hygroscopique que la pyridine; elle ne présente aucune particularité du même genre; elle se conserve à l'air, ce que je n'ai jamais observé pour les bases homologues.

Il est à remarquer que le sulfure de carbone réagit avec énergie sur la pipéridine pour donner naissance à un *pipéryle-sulfocarbamate*.





température; après 15 jours, il n'y a pas de changement; au bout de plusieurs semaines seulement, il se forme de petites aiguilles légèrement jaunâtres, transparentes; le rendement est très faible, et je n'ai pas eu assez du composé nouveau pour l'examiner.

L'acide azoteux attaque vivement la pipéridine, avec formation d'un liquide très dense, la nitrosopipéridine. Cette réaction est importante, puisqu'elle a servi à caractériser la pipéridine de synthèse. L'action des vapeurs nitreuses est également très vive.

J'ai essayé la réaction de l'hypoazotite sec sur la pyridine pure; le gaz, obtenu en chauffant doucement un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique ordinaire, était dirigé dans la base refroidie.

La réaction n'est nullement vive, et donne naissance à un corps solide, cristallisé en longues aiguilles transparentes, facilement sublimables, déliquescentes, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. Au bout de quelques jours la liqueur rouge brun foncé laisse déposer un magma de cristaux qui ne se redissolvent pas à la longue (1).

L'acide azoteux paraît sans action soit sur la base elle-même, soit sur ses solutions aqueuses, ou s'il agit par substitution, ce n'est qu'avec une lenteur extrême (2). Une première expérience a été faite avec la base très pure dans laquelle on projetait des fragments de nitrite de sodium; puis on versait goutte à goutte de l'acide azotique ordinaire très étendu. Le dégagement gazeux

(1) La pyridine se trouvait dans un ballon à tube abducteur soudé au col; l'expérience ayant duré 3 jours, il est évident que la base a eu le temps de s'hydrater; l'hypoazotite a donc été partiellement décomposé par l'eau dissoute en acides nitrique et nitreux et le produit de la réaction a pu être un mélange d'azotate et d'azotite de pyridine. Les aiguilles obtenues ressemblaient beaucoup à celles que forme l'azotate de pyridine qui comme on sait cristallise très bien dans l'eau et dans l'alcool, et se présente généralement en longues aiguilles, sublimables à une douce chaleur. J'avais toujours soin, cependant, de fermer le tube abducteur, lorsque j'arrêtai le courant de vapeurs nitreuses. En sublimant avec précaution le produit obtenu, j'ai observé que les choses se passaient comme s'il y avait deux composés, se sublimant à des températures très différentes. L'existence de deux produits, c'est-à-dire d'un mélange d'azotate et d'azotite de pyridine, me semble extrêmement probable. L'azotite de pyridine n'étant pas connu, je n'ai pu vérifier le point de sublimation; il était inférieur à celui de l'azotate.

(2) L'acide azoteux ne peut exercer aucune action oxydante sur la pyridine qui résiste, comme on sait, à l'acide nitrique fumant et à l'acide chromique.

une troisième expérience qui a duré 4 jours, la solution de pyridine était chauffée au bain-marie; on ajoutait de chlorhydrique en excès, et des fragments d'azotite de gum pur étaient projetés dans la liqueur. Je n'ai pas observé que le gaz nitreux fût absorbé; enfin la réaction n'a pas été très tranquille. Il serait tout à fait impossible d'opérer la pipéridine avec aussi peu de précautions que je l'ai faites dans ces trois expériences.

Résultat de cette expérience a été aussi négatif; la base régénérée présentait l'odeur, et le point d'ébullition de la pyridine.

Dans ces expériences préliminaires, il me semble que l'on peut attribuer à la non-formation d'un dérivé de substitution analogue à la rosopipéridine.

(A suivre.)

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

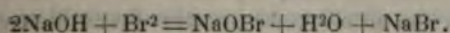
---

### CHIMIE INDUSTRIELLE

---

Stabilité des dissolutions d'hypobromite de sodium et emploi pour le dosage des huiles; par M. H. ALLEN (1).

La réaction du brome sur la soude se passe en premier lieu d'après la réaction suivante



Il ne faut pas attendre longtemps, surtout lorsqu'on chauffe, il se passe la réaction suivante

sans s'altérer. Cette stabilité joue un rôle important dans l'analyse des huiles ou des graisses en solution alcaline. Dans la mination en liqueur acide le plus ou moins de stabilité n'a pas d'importance car la quantité totale se trouvant mise en liberté est la même et correspond à l'équation



L'auteur a observé que la quantité de brome trouvée par l'analyse est toujours légèrement supérieure à celle employée chimiquement. Il n'a pu donner une explication satisfaisante de ce phénomène.

**Sur la fabrication de l'acide sulfurique au moyen de la pyrite en Amérique; par H. G. LUNGE (1).**

Jusque dans ces dernières années on n'a employé en Amérique que le soufre de Sicile pour fabriquer l'acide sulfurique. Récemment plusieurs usines employant la pyrite se sont créées; en mars 1884 il en existait déjà 18. Les deux sociétés principales sont la *Davis Company* à *Charlemont*, et la *Phur Mines Company of Virginia*. La pyrite des mines de cette société renferme de 46.4-50 0/0 de soufre et est exempte d'arsenic aussi bien que celle de la *Davis Company*.

Le minerai se trouve presque à la surface de la terre; le gisement a une largeur de 5 à 9 mètres et une longueur de 1,200 mètres.

La profondeur n'est pas connue mais elle atteint certainement 30 mètres sur une longueur de 600 mètres. L'ingénieur de la Société estime à 500,000 kilogrammes au moins la quantité de soufre qu'on pourra retirer du filon. — Dans plusieurs parties du gisement le minerai est de la pyrite même mêlée d'un peu de quartz; elle se prête très bien à l'emploi de fours à étages.

La mine de la *Davis-Company* située à 200 kilomètres de *York* est dans une situation encore plus favorable, peu éloignée des centres industriels et desservie par un étroit réseau de chemins de fer.

La pyrite qui est brûlée actuellement dans quatre fours pour fabriquer l'acide sulfurique renferme 4.5 0/0 de soufre et 3 0/0 d'arsenic silicique. La structure est grenue; elle peut être facilement cassée à la main et donne par la combustion des gaz riches en acide sulfurique. Les résidus ne renferment que 3 0/0 de soufre.

L'Amérique possède donc dans ces pyrites non arsenicales

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 252, p. 393.

dans un avenir peu éloigné on utilisera également les pyrites  
reux pour la fabrication de l'acide sulfurique ce qui fera  
ser le prix du soufre des pyrites. Lors même que ces pyrites  
sont arsenicales, l'acide obtenu pourrait être employé dans  
la majeure partie des cas comme on le fait en Europe. G. DE B.

**Sur l'analyse des eaux du gaz; par M. S. DYSON (1).**

Les eaux des usines à gaz renferment un grand nombre de  
sels ammoniacaux. Ce sont le sulfure, le carbonate, le chlorure,  
le sulfocyanate, l'hyposulfite, le sulfite, le sulfocarbonate, le sul-  
fate, le ferrocyanure, le cyanure et l'acétate. On peut déceler ces  
sels de la manière suivante : on ajoute du sulfate de zinc, on  
filtre et on lave le précipité de sulfocarbonate de zinc à l'eau  
distillée; on le décompose par ébullition avec l'eau; le sulfure de  
zinc qui se dégage peut être dosé par la triéthylphosphine.  
On additionne le liquide filtré de chlorure ferrique. Une colora-  
tion rouge indique la présence du *sulfocyanate*. Pour rechercher  
le *posulfite*, on ajoute du sulfate de zinc, on filtre, on ajoute du  
chlorure de baryum au liquide filtré, on filtre, on acidifie par  
l'acide chlorhydrique et on chauffe à l'ébullition; il se dégage de  
l'acide sulfureux et il se dépose du soufre. Les *sulfites* se recon-  
naissent en précipitant d'abord les sulfures par le sulfate de zinc;  
on ajoute au liquide filtré de l'acide acétique et du nitroprussiate  
de potassium; il se forme un précipité de couleur pourpre. Pour re-  
chercher les *chlorures*, on ajoute du sulfate de zinc, on filtre, on  
ajoute du sulfate ferrique et du sulfate de cuivre; on filtre, on  
acidifie par l'acide nitrique et on ajoute du nitrate d'argent. Les

le liquide filtré avec de l'acide sulfurique étendu. L'acide acétique mis en liberté distille.

*Le dosage de l'ammoniaque totale* s'effectue en distillant 25 centimètres cubes d'eau avec de la magnésie.

Pour le *dosage de l'acide carbonique*, on précipite 50 centimètres cubes d'eau par le chlorure de calcium ; on dissout le précipité de carbonate de calcium avec de l'acide chlorhydrique normal et on détermine l'excès d'acide par les liqueurs titrées.

*Dosage du chlore.* — On évapore au bain-marie 50 centimètres cubes d'eau, on reprend par l'eau le résidu, on filtre, on ajoute du sulfate ferrique et du sulfate de cuivre, on filtre et on précipite le chlore à l'ébullition par l'acide nitrique et le nitrate d'argent.

*Dosage du soufre total.* — On additionne 25 centimètres cubes d'eau avec de l'eau de brome contenant de l'acide chlorhydrique ; on évapore l'excès de brome, on filtre et on précipite par le chlorure de baryum. Le soufre existant à l'état de sulfure est dosé en précipitant par le sulfate de zinc et le chlorure d'ammonium 25 centimètres cubes de l'eau à analyser ; le sulfure de zinc est traité par l'acide chlorhydrique et l'eau de brome, chauffé à l'ébullition et précipité par le chlorure de baryum.

On dose le *sulfocyanate* en évaporant 50 centimètres cubes à siccité, en chauffant le résidu pendant 4 heures à 100° ; on épuise par l'alcool, on évapore, on reprend par l'eau et on précipite par l'acide sulfureux et le sulfate de cuivre. Le précipité de sulfocyanate de cuivre est redissous dans l'acide nitrique et précipité par la soude caustique ; le poids de l'oxyde de cuivre obtenu, multiplié par 0.96, donne la quantité de sulfocyanate  $AzH^4.CAzS$ .

*Dosage de l'acide sulfurique.* — On évapore à siccité 250 centimètres cubes d'eau, on reprend par l'eau, on élimine le sulfure d'ammonium par l'oxyde de zinc et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. La différence entre le soufre total et le soufre des sulfures, sulfocyanates et sulfates est calculée comme hyposulfite.

*Dosage du ferrocyanure.* — On additionne de chlorure ferrique la dissolution aqueuse provenant du résidu d'évaporation de 250 centimètres cubes de liquide ; on filtre, on décompose le bleu de Prusse par la soude caustique et on titre l'oxyde ferrique par le permanganate.

Un litre d'eau de l'usine à gaz de Leeds avait pour densité 1.0207 donné à l'analyse les résultats suivants :

|                              | grammes. |
|------------------------------|----------|
| Ammoniaque totale.....       | 20.45    |
| Soufre total.....            | 3.42     |
| Sulfure d'ammonium.....      | 3.03     |
| Carbonate d'ammonium.....    | 39.16    |
| Chlorure d'ammonium.....     | 14.23    |
| Sulfocyanate d'ammonium..... | 1.80     |
| Sulfate d'ammonium.....      | 0.19     |
| Hyposulfite d'ammonium.....  | 2.80     |
| Ferrocyanure d'ammonium..... | 0.41     |

G. DE B.

**le dosage de l'hydrogène sulfuré dans le gaz d'éclairage sur la fabrication du gaz par le procédé Cooper :** par M. J.-A. ANKLYN (1).

Pour doser  $H^2S$  dans le gaz d'éclairage, l'auteur se sert d'un ballon de 2<sup>litres</sup>,83 (0.1 pied cube anglais) muni d'un bouchon en verre creux. On remplit le flacon de gaz par déplacement et on introduit dans le bouchon creux une certaine quantité d'acétate de plomb titré ; on agite fortement ; on ouvre le flacon, en ayant soin de tenir le goulot en bas, et on introduit un papier à l'acétate de plomb ; si le papier noircit, on ajoute une nouvelle quantité de dissolution plombique, et ainsi de suite jusqu'à ce que le papier reste incolore. On déduit  $H^2S$  de la quantité d'acétate de plomb employée.

Dans le procédé Cooper, on mélange à la houille, avant la distillation, 2,5 0/0 de chaux éteinte. Le rendement en gaz, goudron et ammoniaque est plus élevé. Le coke est de meilleure qualité et le gaz renferme moins de composés sulfurés.

Généralement, une tonne de houille fournit par la distillation d'ammoniaque. Par l'emploi de chaux, on a obtenu en petit 7<sup>litres</sup>,1 d'ammoniaque. En grand, cette quantité s'est réduite à

le soufre est contenu dans le gaz d'éclairage à l'état d'hydrogène sulfuré (0,8-1,5 0/0), de sulfure de carbone et d'autres corps connus. Par l'emploi de chaux, on arrive à une teneur moitié moindre en  $H^2S$ . Il importe toutefois de faire remarquer que la

perte en soufre doit être envisagée au total comme une perte. Les opinions des industriels sur la valeur du procédé Cooper sont donc très partagées.

G. DE B.

**Sur la décomposition de l'ammoniac par la chaleur,**  
par MM. RAMSEY et YOUNG (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac à travers un tube chauffé ou qu'on le soumet à l'action de l'étincelle électrique, il y a une décomposition partielle en azote et en hydrogène. Cette réaction, de la plus haute importance pour la fabrication industrielle de l'ammoniac a engagé les auteurs à étudier l'influence de la température et des parois de l'appareil sur cette décomposition. Le gaz ammoniac desséché par la chaux est dirigé à travers un tube chauffé, et ce qui a échappé à la décomposition est absorbé par un acide et dosé. Quant aux gaz provenant de la décomposition ils sont mesurés dans un eudiomètre. On a déterminé les températures d'une manière approximative par la fusion de sels à points de fusion connus. On a obtenu les résultats résumés dans les lignes suivantes.

Dans les circonstances les plus favorables à la décomposition, c'est-à-dire par l'emploi d'un tube en fer, en porcelaine ou en verre rempli d'amiant, la décomposition commence à 500° et est complète à 780°. En employant des récipients en verre, la décomposition ne commence qu'à 780°. La vitesse avec laquelle le gaz traverse l'appareil, joue également un grand rôle; il est de même de la nature de la surface. La décomposition augmente si on augmente la surface.

On n'a jamais réalisé une décomposition complète de l'ammoniac — ce fait est dû probablement à ce que l'azote et l'hydrogène s'unissent dans une certaine mesure et régénèrent l'ammoniac. Les auteurs étudient l'action du charbon de cornue qui constitue la surface des cornues de gaz où se forme l'ammoniac par la distillation des houilles.

G. DE B.

### CHIMIE MINÉRALE.

**Sur le nettoyage du marbre :** par MM. de PETTENKOFER,  
A. BAEYER et CL. ZIMMERMANN (2).

Au mois de novembre 1883 la statue de Liebig, inaugurée deux mois auparavant à Munich, fut aspergée par un scélérat, resté

(1) *Journal of the Society of chemical Industry*, 1884, t. 3, p. 157.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 230.

monnu, avec un liquide qui ne tarda pas à produire sur le monument plusieurs centaines de taches noires ineffaçables à l'eau.

Une commission composée de MM. de Pettenkofer, Baeyer et Zimmermann fut chargée d'étudier les moyens de faire disparaître ces taches aussi bien sur la statue en marbre que sur le socle en granit. Il ne fut pas difficile d'établir que le liquide qui avait servi à salir le monument était formé d'un mélange d'azotate d'argent et de permanganate de potassium, mais il fallut de nombreuses expériences pour découvrir un procédé infailible de faire disparaître ces taches. Le principe de la méthode employée par la commission consiste à transformer l'argent en sulfure au moyen du sulfure d'ammonium et à traiter ensuite les taches par du cyanure de potassium qui dissout le sulfure d'argent. Chacun de ces réactifs fut broyé en pâte avec du kaolin et appliqué sur les taches pendant un ou deux jours. Après ce traitement la statue avait repris sa blancheur immaculée et sa beauté primitive.

T. S.

**Sur l'anhydride carbonique solide :** par M. H. LANDOLT (1).

La préparation de quantités notables d'anhydride carbonique sous forme de neige est devenue des plus faciles depuis que l'industrie berlinoise livre au commerce des cylindres en fer contenant environ 8 kilogrammes d'anhydride liquide. Lorsqu'on adapte à la tubulure latérale de ces récipients une poche conique en flanelle, dont le côté évasé se ferme au moyen d'une coulisse (2), et qu'on ouvre le robinet, un violent jet de gaz s'échappe en sifflant à travers les pores du drap et de gros flocons d'anhydride solide se déposent sur les parois de la poche. Cette neige, agglomérée en pelotes légères, se conserve pendant quelque temps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 309.

(2) M. Cailletet a présenté récemment à la Société française de physique une boîte cylindrique en ébonite construite par M. Ducretet et qui remplace très avantageusement, au point de vue du rendement, la boîte en cuivre mince dans laquelle Thilorier recueillait l'acide carbonique neigeux. Le couvercle de cette boîte est traversé par un ajustage oblique qu'on adapte hermétiquement à la tubulure du récipient pour éviter tout entraînement d'air dans l'intérieur de la boîte. Le jet d'anhydride vient ainsi frapper obliquement la paroi latérale et le gaz provenant de la vaporisation s'échappe par un conduit dirigé suivant l'axe et faisant saillie à l'extérieur de la boîte. Ce conduit, qui se prolonge extérieurement sous forme de manche, est garni intérieurement de rondelles de toile métallique destinées à ralentir la vitesse d'écoulement du jet gazeux.

T. S.



à l'air ; mais un volume d'un décimètre cube est presque entièrement évaporé au bout d'une demi-heure. L'auteur est parvenu à ralentir considérablement la vitesse d'évaporation de cette neige en la comprimant fortement, soit à coups de maillet, soit à l'aide d'une presse, dans des moules en bois cylindriques (ou légèrement coniques) de 25 à 40 millimètres de diamètre. Les cylindres d'anhydride ainsi obtenus présentent l'aspect et la dureté de la craie ; ils fument à l'air en se couvrant d'un enduit de givre (acide carbonique hydraté ?) et on peut sans inconvénient les toucher délicatement avec les doigts. Leur évaporation à l'air est extrêmement lente : un cylindre de 41 millimètres de diamètre et de 53 millimètres de hauteur n'a pas mis moins de cinq heures pour disparaître complètement. Si l'on humecte la neige avec de l'éther avant de la comprimer, on obtient des cylindres translucides, d'une dureté moindre, mais dont la vaporisation est également très lente.

En déterminant la densité de cet anhydride comprimé, l'auteur a trouvé les nombres 1,188 et 1,199. Ce résultat explique pourquoi les gros fragments tombent au fond de l'eau, tandis que les fragments plus petits viennent flotter à la surface, grâce aux innombrables bulles gazeuses qui en grossissent le volume et empêchent tout contact avec le liquide.

T. S.

---

### CHIMIE ORGANIQUE.

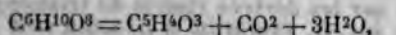
---

**Sur la constitution des acides gras ; par MM. C. SCHNITT  
et A. COBENZL (1).**

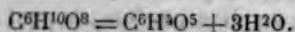
Ayant en vue d'étudier le dédoublement, par l'action de la chaleur, des acides polybasiques en anhydride carbonique et acides d'une basicité inférieure, les auteurs ont commencé par la série grasse. On sait, en effet, que l'acide succinique, qui, dans certaines circonstances, se dédouble en acides propionique et carbonique, se transforme, sous l'influence de la chaleur, dans l'anhydride correspondant avec élimination d'eau. De même, l'acide désoxalique, par l'ébullition avec l'eau, se dédouble en acides racémique et carbonique ; les acides tartrique et malonique se comportent de même.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 599.

Mais ce qui, dans la série grasse, empêche de prévoir la nature des produits obtenus, c'est l'élimination simultanée de l'anhydride carbonique et de l'eau. Ainsi l'acide mucique (bibasique) se transforme par la distillation sèche en acide pyromucique (monobasique), avec élimination d'anhydride carbonique et de trois molécules d'eau :



tandis que le même corps, chauffé sous pression avec  $BrH$  ou  $ClH$  en excès, n'abandonne que trois molécules d'eau pour se convertir en acide déhydromucique (bibasique) :



Comme les sels possèdent généralement une stabilité supérieure à celle des acides libres, circonstance qui permet d'éviter la destruction complète de la molécule, les auteurs ont soumis à la distillation sèche les mucates acide et neutre de potassium.

*Distillation sèche du mucate acide de potassium.* — Le sel chimiquement pur fut chauffé au bain d'huile dans un petit ballon traversé par un courant d'hydrogène. Au moyen de tubes à chlorure de calcium et à potasse caustique préalablement tarés, on pouvait recueillir et doser la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique mis en liberté entre des limites de température données.

Le sel commence par perdre une molécule d'eau de cristallisation entre 100 et 120°. Vers 150°, il y a élimination d'eau et d'acide carbonique et sublimation de fines aiguilles cristallines dans le col du ballon. A 180°, le résidu brunit et cesse de perdre de son poids; on le dissout dans l'eau bouillante aiguillée d'acide chlorhydrique et on épuise la liqueur filtrée par l'éther. L'évaporation de ce dernier dissolvant fournit de belles lamelles blanches, fusibles à 133°, se sublimant déjà à 100° en fines aiguilles, et dont la solution aqueuse précipite en jaune orangé le chlorure ferrique. La formation de l'acide pyromucique n'est donc pas douteuse.

*Distillation sèche du mucate neutre de potassium.* — Après la perte de son eau de cristallisation et à mesure que la température s'élève, le sel abandonne de l'eau de constitution et des traces de  $CO^2$  provenant d'une décomposition partielle. Le dédoublement est complet à 200°; on lave le résidu à l'eau bouillante, dans laquelle il est très peu soluble, puis on le fait recristalliser dans ce même véhicule. Les lamelles blanches obtenues présentent à l'analyse la composition  $C^6H^8K^2O^5$ , ce qui dénote la forma-

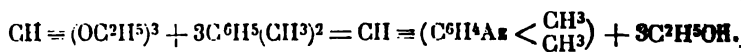
tion d'un acide  $C^6H^4O^5$  paraissant identique avec l'acide dëhydromucique.

Les auteurs étudieront au même point de vue le dédoublement de l'acide saccharique, qui est isomérique, avec l'acide mucique.

T. S.

**Recherches sur les dérivés violets du triphénylméthane;**  
par MM. O. FISCHER et G. KOERNER (1).

Lorsqu'on fait réagir pendant plusieurs heures, à la température du bain-marie, 1 partie de sous-formiate d'éthyle sur 3-4 parties de diméthylaniline, en présence d'environ 2 parties de chlorure de zinc ajoutées en plusieurs fois, on peut extraire du produit de la réaction de l'hexaméthylparaleucaniline en quantité à peu près théorique. La masse, fortement colorée en bleu, est d'abord débarrassée, par un courant de vapeur d'eau, de l'excès de diméthylaniline qu'elle renferme; on dissout ensuite le résidu dans l'acide chlorhydrique et on verse la solution obtenue dans de l'ammoniaque refroidie. La base se dépose aussitôt sous forme cristalline, et il suffit de la faire recristalliser pour l'obtenir en magnifiques lamelles argentées, fusibles à 172-173°. Elle est parfaitement identique à l'hexaméthylparaleucaniline, dérivée du violet méthylé, et sa formation est exprimée par l'équation :



T. S.

**Action des alcalis sur l'acide mucobromique;** par M. H.-B. HILL (2).

L'auteur a montré il y a quelques années, en collaboration avec M. Jackson (3), qu'en traitant l'acide mucobromique à froid par un grand excès d'hydrate de baryum, ce corps se dédouble en acides formique, dibromacrylique et bromopropionique. En reprenant cette étude, il a reconnu que la réaction est essentiellement différente lorsqu'on évite l'emploi d'un excès d'alcali; on obtient, dans ce cas, comme produit principal, un acide bibasique, isomérique de l'acide bromomaléique ou de l'acide bromofumarique.

Lorsqu'on broie l'acide mucobromique avec de l'hydrate de baryum et très peu d'eau et qu'on ajoute ensuite, par doses successives, de l'eau de baryte, on voit la réaction alcaline dispa-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 98.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 238.

(3) *Bull. Soc. Chim.* t. 32, p. 204.

les feutrées, peu solubles dans l'eau froide, décomposées dans l'eau chaude avec coloration jaune. Toutefois l'évaporation de sa solution aqueuse le fournit en longs prismes. L'analyse du corps, desséché à  $100^{\circ}$ , conduit à la formule  $\text{BaO}^{\cdot}\text{H}^2\text{O}$ .

Le *potassium*  $\text{C}^4\text{HBrK}^2\text{O}^4\cdot\text{H}^2\text{O}$  est très soluble dans l'eau et cristallise en tables rhombiques qui, après dessiccation, ne perdent pas d'eau dans l'appareil dessiccateur. À  $10^{\circ}$ , le corps se colore en brun et éprouve une notable diminution de poids vers  $100^{\circ}$ .

L'*argent*  $\text{C}^4\text{HBrAg}^2\text{O}^4$  constitue un précipité cristallin obtenu aisément dans l'acide azotique; cette solution ne se trouble pas par suite d'une élimination de bromure. Chauffé avec un peu d'ammoniaque, le sel se colore en noir.

La préparation de l'*acide libre* présente des difficultés, car le sel se décompose partiellement quand on évapore sa solution même à la température ordinaire. Toutefois, en délayant le sel dans un peu d'eau et en précipitant la baryte par l'acide sulfurique strictement nécessaire, on obtient une solution assez concentrée de l'acide, qu'il faut évaporer rapidement dans le vide pour la voir se concréter en prismes obliques incolores. Ce corps est difficile à fondre dans ses eaux mères sirupeuses. Après dessiccation sur l'acide sulfurique, il fond vers  $111-112^{\circ}$ , et l'analyse lui assigne la formule  $\text{C}^4\text{H}^3\text{BrO}^4$ . Il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool, presque insoluble dans le chloroforme, dans la benzène et la ligroïne et dans le sulfure de carbone. Avec le chlo-

la transformation de la pipéridine en pyridine. M. Koenigs<sup>(1)</sup> a cherché inversement, à reproduire la pipéridine en partant de la pyridine, mais bien que la possibilité de ce retour à la base génératrice présentât un haut degré de probabilité, il n'obtint qu'une quantité de matière insuffisante pour l'analyser.

L'auteur, après avoir réussi à préparer par sa méthode synthétique, une série d'homologues de la pyridine, eut l'idée de les convertir en dérivés correspondants de la pipéridine, en suivant le procédé employé par M. Koenigs.

L'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique ayant donné un résultat négatif bien que l'expérience fût faite sur des quantités notables de pyridine et dans des conditions très diverses, l'auteur a pensé que l'hydrogénation s'effectuerait en faisant réagir le sodium sur une solution alcoolique de pyridine. Cette prévision s'est trouvée confirmée, mais le rendement en pipéridine fut bien faible. Pour séparer les deux bases on fit intervenir l'acide azoteux, comme l'avait fait M. Koenigs, et on décomposa par l'acide chlorhydrique la nitrosopipéridine formée. La base, isolée du chlorhydrate, était soluble dans l'eau et possédait manifestement l'odeur de la pipéridine. Son *chloroplatinate* cristallise dans l'alcool en belles aiguilles brillantes, fusibles à 193°, dont la composition est exprimée par la formule  $[C^8H^{14}Az, HCl] \cdot PtCl_2$ .

L'auteur espère pouvoir réaliser par le même procédé la synthèse des homologues de la pipéridine.

T. S.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1856.

Le gérant : G. MASSON.

SÉANCE DU 23 JANVIER 1885.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

SCHUTZENBERGER remercie la Société de l'honneur qu'elle lui fait en le nommant président. Il adresse des remerciements à M. LE PRÉSIDENT sortant, et annonce qu'une série de conférences aura lieu dans le courant de l'année. M. LE PRÉSIDENT fait connaître la mort de M. DESSAIGNES, ancien membre du conseil de la Société; une notice rappelant la vie et les travaux du savant sera insérée dans l'un des prochains numéros du *Bulletin*.

MAUCONNIER est élu membre du conseil pour deux ans, en remplacement de M. SILVA nommé vice-président.

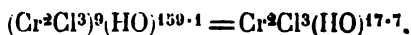
MAUCONNIER est nommé membre résidant. Sont présentés pour devenir membres résidants : MM. LEVÊQUE et VARET au laboratoire de chimie du Collège de France, par MM. SCHUTZENBERGER et MAUCONNIER; GEORGES GRINER, licencié ès sciences, par MM. FRIEDEL et MAUCONNIER; LOUIS MOURGUES, 4, place de l'Odéon, par MM. GAUTIER et MAUCONNIER. Sont présentés pour devenir membres non résidents : MM. PÉROT, présenté par MM. HALLER et GUNTZ; TONACSEUR au lycée de Périgueux, par MM. COLSON et MAUCONNIER.

ECHSNER rend compte d'un mémoire de M. NIELTING et le présente sur un cas d'empoisonnement arrivé récemment à Mulhouse sous l'influence de benzine servant à dissoudre le caoutchouc (Société industrielle de Mulhouse, séance du 11 juin 1884). Il expose ses recherches, les propriétés toxiques de la benzine

tallise en belles aiguilles vertes pouvant atteindre 0<sup>m</sup>,03. L'auteur en étudiant l'action de l'eau sur ces corps, a trouvé qu'ils étaient transformés en oxychlorure avec mise en liberté d'acide HCl et que la décomposition s'arrêtait lorsque l'acide libre contenu dans la liqueur atteignait la valeur limite 2,5 0/0. Il attire ensuite l'attention sur le fait remarquable que voici : Les solutions diluées de ces corps, qui sont d'un beau vert émeraude, franc, deviennent bleu violet après ébullition.

M. MAUMENÉ déclare erronée la composition de l'hydrate  $\text{Cr}^2\text{Cl}^3(\text{HO})^{20}$ .

La théorie générale indique :



Il s'est glissé une erreur dans le calcul de M. l'abbé GODEFROY.

|        |                    |       |        |
|--------|--------------------|-------|--------|
| On a : | Cr <sup>2</sup>    | 52.6  | 15.51  |
|        | Cl <sup>3</sup>    | 106.5 | 31.41  |
|        | (HO) <sup>20</sup> | 180   | 53.08  |
|        |                    | 339.1 | 100.00 |

M. l'abbé GODEFROY a écrit Cr<sup>2</sup> : 16.71

Cl<sup>3</sup> : 30.96

L'erreur est manifeste ; car 106.5 sont plus du double de 52.6 pour 16.71 donneraient Cl<sup>3</sup> = 33.83 au lieu de 30.96.

Le nombre trouvé pour le chrome 16.71 correspond à 16.71 et concorde parfaitement avec la théorie générale qui exige 16.71.

Les deux autres hydrates sont :

1°  $17.7 \times \frac{3}{5} = 10.62$ . Une dessiccation imparfaite a donné 12, ce peut être un mélange  $\frac{17.7 - 5.90}{2} = 11.8$ .

2° Un mélange  $\frac{10.62 - 5.90}{2} = 8.26$ .

M. MAUMENÉ discute la composition de l'hydrate de chloroforme présenté à l'Académie par MM. CHANCEL et PARMENTIER.

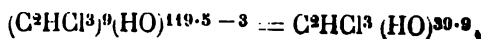
Les auteurs ont trouvé  $\text{C}^2\text{HCl}^3(\text{HO})^{36}$ .

D'où viennent ces 36HO ? Et pourquoi un seul hydrate ?

La théorie montre que l'on a :

Hydrate normal  $(\text{C}^2\text{HCl}^3)^9(\text{HO})^{119.5} = \text{C}^2\text{HCl}^3(\text{HO})^{13.3}$ .

Les auteurs ayant employé un excès d'eau ont eu :



MAUMENÉ a étudié l'hydratation du chloroforme. Si dans un flacon fermé l'on verse poids égaux de chloroforme et d'eau, — on refroidit à 0°, tout se prend en masse : les cristaux n'ont pas ceux des deux auteurs. Ce sont des prismes enchevêtrés ayant la staurotide. Ils contiennent 13.3HO.

Sur le chloroforme il se produit des cristaux volumineux qui contiennent  $\frac{13.3}{3} = 4.42$ . — L'analyse n'a pas encore été faite :

on a-t-on  $13.3 \times \frac{6}{10} = 7.98$ .

Les auteurs ont ajouté l'étude thermochimique. M. MAUMENÉ se contente de signaler le fait ; il ne saurait trop rappeler l'attention sur ce que les auteurs avaient un mélange et ont calculé la chaleur de formation comme s'il s'agissait d'un hydrate défini.

Il vient enfin sur la préparation si difficile des hydrates de chlorure et de soude, et sur les analyses de ces composés dont les résultats ont toujours été concordants.

HANRIOT décrit un nouveau mode de préparation de l'eau oxygénée pure ; il a étudié les propriétés de ce corps, l'action de l'acide sulfurique, de l'eau, celle de différents réactifs tels que le bioxyde de manganèse, le nitrate de cobalt, etc. Il présente un appareil, celui de THIERRY, permettant d'analyser rapidement l'eau oxy-

SCUTZENBERGER dit qu'après traitement de l'eau oxygénée, filtrée dans le vide, par  $MnO^2$ , et filtration, il n'a jamais observé la formation de l'acide chromique. M. HANRIOT, au contraire, en traitant dans les mêmes conditions, a quelquefois observé une réaction sur  $MnO^2.K$ .



fixe et proportions définies, ne sont la plupart du temps que de simples mélanges. On le reconnaît très simplement, en opérant sur deux corps différemment colorés dont on peut distiller facilement les cristaux intercalés dans la masse solidifiée.

A propos d'une note présentée par M. VILLIERS à l'Académie des sciences, à l'Académie de médecine et à la Société chimique dans sa dernière séance, sur un alcaloïde retiré des organes cholériques.

M. GAUTIER fait l'historique de la découverte des bases vées de la décomposition des albuminoïdes et se réserve de continuer les travaux qu'il a commencés sur les leucomatoses bases normales de nos tissus.

M. OECHSNER rappelle à M. GAUTIER que dans la séance du 27 juin 1884, il a déjà parlé de la formation et de certaines propriétés des leucomatoses.

M. FRIEDEL rappelle à la Société qu'il lui a présenté plusieurs de ses séances, en son nom et à celui de M. ANSCHUTZ les résultats de recherches entreprises sur l'action décomposante exercée par le chlorure d'aluminium sur divers hydrocarbures. Il a, entre autres faits, annoncé qu'à une température de 200°; la benzine est transformée partiellement en toluène, benzine, et diphényle, et que le toluène est attaqué en donnant du xylène, de l'éthyltoluène et des liquides plus volatils à une température plus élevée.

MM. ANSCHUTZ et IMMENDORFF, dans le dernier numéro du *Journal de la Société chimique allemande* (t. 27, p. 281) publient une note dans laquelle ils semblent considérer comme fait tout nouveau la production du xylène aux dépens du toluène qu'ils ont observée et à laquelle ils ajoutent celles du mésitylène et du pseudocumène en partant du méta-xylène et de la diéthylbenzine en partant de l'éthylbenzine.

MM. FRIEDEL et CRAFTS, qui sont occupés de l'étude de ces réactions ne pensent pas que la production du xylène puisse être expliquée par une simple migration d'un groupe méthyle d'une molécule de toluène sur une autre.

La quantité de benzine formée ne correspond pas à celle du xylène et la réaction semble beaucoup plus complexe que ne l'on suppose MM. ANSCHUTZ et IMMENDORFF.

Le détachement de certains groupes méthyle ou phényle a d'ailleurs été signalé depuis longtemps au sujet de l'action de

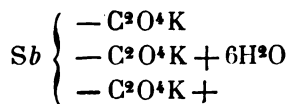
e d'aluminium sur l'hexaméthylbenzine et sur le triphéthane.

FRIEDEL et CRAFTS pensent pouvoir donner bientôt à ces résultats plus complets et désireraient qu'on leur achève leurs recherches sans les obliger à une publication interrompue par des incursions dans leur champ de travail. Ce qui concerne les méthylantracènes, que MM. Anschütz et Endorff ont essayé en vain de préparer à l'aide du d'acétylène, ils rappellent qu'ils ont donné une méthode générale pour les obtenir au moyen du chlorure de méthyls dérivés méthylés de la benzine. Ils en ont obtenu déjà et comptent en préparer d'autres dès qu'ils auront à leur disposition une quantité suffisante de chlorure de méthylène.

SNYDER a constaté : 1° la formation de matières colorantes solubles en rouge dans les alcools, lorsqu'on traite avec la potasse la combinaison d'une base quinoléique avec l'alcool ; 2° la formation de matières colorantes rouges à l'une de ces combinaisons on associe l'iodométhylate, etc., d'une base pyridique. Ces matières colorantes se distinguent par leurs réactions, leur pouvoir tinctorial. En traitant par une lessive de potasse à 45° une solution de l'iodométhylate de nicotine, et chauffant au bain-marie, on obtient une très belle couleur, dont la solution versée dans un excès d'eau acidulée par HCl développe des traînées vertes. Une magnifique fluorescence verte rappelant celle de l'induline et de l'éosine apparaît bientôt.

SNYDER donne lecture des communications suivantes faites à l'assemblée industrielle de Mulhouse.

WELTING présente au comité un échantillon d'oxalate double de calcium et de potasse :



proviennent de la fabrique de MM. Kœpp et Cie à Cestrich. Le sel, dont le prix est bien moins élevé que celui de l'émétique, paraît pouvoir remplacer celui-ci avec avantage dans toutes les opérations de teinture et de l'impression.

M. Albert SCHEURER mentionne, à ce propos, que la fabrique

« de produits chimiques de Thann fabrique un émétique de soude  
 « en solution, dont, pour une teneur en antimoine égale, le prix est  
 « également moins élevé que celui de l'émétique de potasse »

« M. DE LA HARPE communique une série d'observations qu'il a  
 « eu l'occasion de faire. L'acide chlorhydrique peut, dans certaines  
 « conditions, déplacer l'acide sulfurique. Si l'on chauffe le sulfate  
 « de potasse  $K_2SO_4$  avec l'acide chlorhydrique, on obtient, à côté  
 « de sulfate acide  $KHSO_4$ , du chlorure de potassium  $KCl$ ; 91 %  
 « du sulfate peuvent ainsi être transformés en sulfate acide. Dans  
 « le cas du sulfate de soude, la partie transformée en sulfate  
 « acide est de 77 %/o. »

« Pour doser les acides non volatils dans un liquide fortement  
 « coloré où on ne peut titrer directement, M. de la Harpe l'addi-  
 « tionne d'acétate de soude, distille, le mieux sous une pression  
 « fortement diminuée, et détermine l'acide acétique dans le dis-  
 « tillat. M. de la Harpe a remarqué enfin que le sulfhydrate d'am-  
 « moniaque, s'il contient des hyposulfites, peut donner avec le  
 « chlorure de baryum, en présence d'acide, du sulfate de baryte  
 « fait dont il faut tenir compte dans l'analyse. »

M. GÉCHENET dépose sur le bureau un mémoire de M. MARTIN  
 intitulé : action de l'eau oxygénée sur les phénols.

M. VINCENT envoie à la Société un mémoire sur trois nouveaux  
 composés de l'iridium.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur les combinaisons de l'acide tellureux avec les acides ;**  
 par MM. Daniel KLEIN et Jules MOREL.

Les principales propriétés du tellure ont été décrites par Berzélius ; mais, depuis cet illustre maître, il ne paraît pas que ce corps simple ait été l'objet d'un travail d'ensemble.

Berzélius a classé le tellure parmi les métaux, « l'acide tellureux formant, dit-il, des combinaisons avec les bases, et jouant vis-à-vis des acides le rôle d'une base faible » ; il ne décrit avec précision, ni n'analyse aucune des combinaisons de l'acide tellureux et des acides.

« J'ai fait peu d'expériences, dit-il, sur ces sels : mon but n'était pas tant d'étudier chacun des sels en particulier que de

le polysulfure qu'il décrit comme un produit gommeux, et  
te.

contre, il décrit avec beaucoup de soin et de précision les  
es et les tellurates.

de nous ayant entrepris l'étude de quelques minerais d'or  
ifères et tellurifères d'Amérique, et ayant ainsi entre les  
une certaine quantité de tellure d'une origine indiscutable,  
constater qu'une partie des propriétés chimiques de ce corps  
avait été l'objet, de la part des chimistes qui l'avaient  
é, d'une sorte d'omission, et a repris l'étude de ce corps  
en collaboration avec M. Morel.

Le tellure extrait des tellurures d'or et d'argent d'Amé-  
on s'est servi, comme matière première, de tellure d'ori-  
liverses.

Le corps simple a été soigneusement purifié par les méthodes  
es ; pour voir si le tellure ainsi obtenu était pur, nous en  
pris la densité : nous avons obtenu, pour la densité du tel-  
le nombre 6.22 (non corrigé).

Les auteurs indiquent pour la densité du tellure le  
6.25.

La pureté de ce corps simple a d'ailleurs été vérifiée.

#### ATTAQUE DU TELLURE PAR L'ACIDE AZOTIQUE.

La combinaison de l'acide tellureux et de l'acide azotique pa-  
voir été connue des prédécesseurs de Berzélius : Thenard  
proprie termes dans son *Traité de chimie* (1) : Azotate de  
e. « Ce sel s'obtient en dissolvant le tellure dans l'acide  
que, et évaporant convenablement la dissolution : cette dis-

lequel il cite un travail de Berzélius, publié dans les *Annales de chimie et de physique*. Ce travail n'est autre chose que la traduction du grand MÉMOIRE DE BERZÉLIUS SUR LE TELLURE, qui venait de paraître dans les *Poggendorf's Annalen* (tome 39, n° 37-42; 1834).

Dans ce mémoire, Berzélius dit textuellement : *Nitrate d'oxyde de tellure*. « Il n'existe qu'en dissolution; l'acide nitrique convertit l'acide tellureux en peu de temps en la modification  $\alpha$ , et la combinaison est détruite en même temps que lui. »

« Quand on traite du tellure très divisé par l'acide nitrique, dit Berzélius dans le même mémoire, la dissolution est presque instantanée; on obtient une solution de laquelle on peut précipiter l'acide tellureux sous deux modifications ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ). L'une de ces modifications  $\alpha$  s'obtient en opérant avec de l'acide nitrique étendu, prenant alors toutes les précautions nécessaires pour que la température ne s'élève pas, et additionnant ensuite la solution, préparée seulement quelques minutes à l'avance, d'une grande quantité d'eau. On obtient ainsi une masse caséuse.

« Cette masse caséuse n'est autre chose que de l'hydrate tellureux  $\text{TeO}^3\text{H}^2$ , ou un corps renfermant une très grande proportion de cet hydrate.

« La deuxième modification s'obtient en dissolvant le tellure dans l'acide azotique moyennement concentré, laissant la température s'élever, et chauffant : par l'action de la chaleur (1), on obtient une masse cristalline en cristaux peu discernables, où l'on aperçoit des pointements octaédriques. Cette masse ne contient d'autre acide azotique que celui qu'elle renferme mécaniquement retenu.

« Pour chasser cet acide azotique, on calcine légèrement, et l'on obtient ainsi de l'anhydride tellureux pur. »

Cette nécessité de la calcination, reconnue par Berzélius, prouve qu'il y a là autre chose que de l'acide azotique mécaniquement retenu.

Les auteurs du présent mémoire ont voulu se rendre compte des circonstances de l'attaque du tellure par l'acide azotique.

La température à laquelle commence l'attaque est d'autant moins élevée que l'acide est plus concentré; dans les solutions très étendues, l'acide n'est pas attaqué au-dessous de  $+10^\circ$ .

(1) Et peut-être aussi par évaporation (Klein).

ingation de l'action de l'acide azotique, blanchit et prend  
ect feutré d'un mycélium.

L'on regarde ce mycélium au microscope, on voit qu'il est  
é de longues aiguilles entrecroisées.

es solutions dans l'acide de densité 1.20 — 1.25 préparées en  
oidissant de manière à ce que la température ne s'élève pas  
lessus de  $+5^{\circ}$ , et étendues d'eau à la température de  $+22^{\circ}$ ,  
ent déposer des cristaux octaédriques, microscopiques, mo-  
s sur tous les sommets, faces ( $p$ ,  $s^1$ ), de  $1/10$  de millimètre  
lus de longueur.

es solutions dans l'acide de densité 1.10 — 1.15 étendues  
à  $+8^{\circ}$  et au-dessous, abandonnent un dépôt d'aspect ca-  
x (corps  $\beta$ ), qui, observé au microscope, semble formé de  
s cristaux aciculaires. Il ne ressemble nullement à la masse  
che, caséuse et épaisse que l'on obtient en étendant d'eau  
dissolution chlorhydrique d'anhydride tellureux, alors on a  
masse complètement amorphe.

e dépôt caséux obtenu par précipitation par l'eau froide de la  
tion azotique se transforme, du jour au lendemain, en une  
se cristalline, formée de cristaux microscopiques qui offrent  
ect d'octaèdres basés et de tables rectangulaires.

a recueillant l'anhydride tellureux déposé par la dilution par  
de la liqueur azotique, et l'anhydride provenant de la trans-  
ation du corps ( $\alpha$ ), on est loin d'obtenir la totalité de l'anhy-  
e tellureux que doit donner le tellure attaqué.

n a alors évaporé à chaud les solutions dont on avait précé-  
l'anhydride tellureux par l'action de l'eau.

s'est alors déposé, quand le volume a été suffisamment ré-

en aiguilles orthorhombiques est donc de l'azotate d'anhydride tellureux ou azotate de bioxyde de tellure.

La proportion de sel en solution est d'autant plus forte que la liqueur est fortement acide; le sel tellureux formé se comporte donc comme la généralité des sels décomposables par l'eau (sel de bismuth et d'antimoine), par exemple.

*Influence de la chaleur et du temps.* — Quand on abandonne à elle-même une solution de tellure dans l'acide nitrique étendu, solution préparée à froid, il se dépose, au bout de deux à trois jours, de l'anhydride tellureux : l'action de la chaleur détermine de même un dépôt d'anhydride, et la solution renferme de l'azotate d'anhydride tellureux ou azotate de bioxyde de tellure.

Si on opère avec de l'acide azotique concentré, et qu'on laisse la température s'élever à 60° environ, il ne se forme plus que de l'azotate de bioxyde de tellure.

A basse température, il se forme un corps caséeux ( $\alpha$ ), qui par ses réactions, nous a paru être un azotate porbasique hydraté de bioxyde de tellure, spontanément décomposable vers 15° en acide azotique, et anhydride tellureux cristallisé.

Si la proportion d'acide est considérable, ce corps se dissout d'abord dans la solution nitrique, et il paraît se déshydrater et se combiner à l'acide azotique sous l'influence du temps et d'une élévation de température. Il semble qu'alors il se forme un autre azotate très basique moins hydraté. Enfin cet autre azotate basique, moins hydraté, abandonne de l'anhydride tellureux sous l'action du temps et de la chaleur, et il se forme alors l'azotate que nous avons décrit.

On remarquera que la combinaison de l'acide azotique avec l'acide tellureux hydraté, produit dans l'attaque du tellure par l'acide azotique, est fonction du temps et de la température, absolument comme certains phénomènes de chimie organique.

Cela tient probablement à la faible affinité des produits tellureux formés pour l'acide azotique.

Les chimistes qui, avant nous avaient étudié ces phénomènes, n'avaient point tenu compte de la formation de ces divers azotates tellureux, qui expliquent ces réactions.

Si la température de la dissolution s'élève au-dessus de 35°, on n'obtient plus, par la dilution dans l'eau, comme il avait été observé depuis longtemps, que de l'anhydride tellureux.

CORPS ( $\alpha$ ) ET ( $\beta$ ).

Leur extrême instabilité ne nous a pas permis de les analyser; par leur décomposition spontanée, ils donnent de l'anhydride tellureux, en lamelles, et de l'acide azotique hydraté, qui forme avec l'anhydride une sorte de bouillie sableuse.

ANHYPDRIDE TELLUREUX  $\text{TeO}_2$ .

Nous avons repris l'étude des propriétés de ce corps, qui nous paraît avoir été souvent confondu avec son azotate. Dans un des laboratoires les plus importants de Paris, le flacon de collection étiqueté anhydride tellureux renferme de l'azotate de tellure.

L'anhydride tellureux se dépose de la dissolution azotique de tellure diluée d'eau sous forme d'octaèdres brillants. Il se dépose sous la même forme avec le temps, ou quand on chauffe légèrement le produit de l'attaque du tellure par l'acide azotique faible.

Ces octaèdres très brillants, doués d'un éclat adamantin, sont trop petits pour être mesurés : ils ne paraissent pas avoir été autrement étudiés.

Tous les auteurs, notamment Wurtz dans son *Dictionnaire*, indiquent l'anhydride tellureux comme légèrement soluble dans l'eau : il n'en est rien; l'anhydride tellureux est presque aussi complètement insoluble que le sulfate de baryum : sa solubilité dans l'eau est inférieure à  $\frac{1}{150.000}$ .

L'examen des caractères optiques montre que les octaèdres de l'anhydride tellureux n'appartiennent pas au système régulier, car ils agissent très vivement sur la lumière polarisée : ce sont très probablement des octaèdres quadratiques (faces  $p$ ,  $a^1$ ), appartenant à une forme limite de l'octaèdre régulier.

Si l'on fait bouillir de l'anhydride tellureux avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, une certaine quantité de l'anhydride se dissout, et, par concentration suffisante à chaud, la liqueur abandonne de l'azotate de bioxyde de tellure.

Suivant la proportion relative d'acide azotique et d'anhydride, la liqueur primitive non concentrée peut retenir tout l'anhydride tellureux, ou en laisser déposer, au bout d'un temps plus ou moins long, une partie sous forme d'octaèdres.

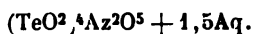
L'anhydride tellureux se dissout rapidement dans l'acide azotique chaud, de concentration moyenne, et il ne se forme alors que de l'azotate de bioxyde de tellure.



# 204 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Par fusion au rouge et refroidissement, l'anhydride tellureux cristallise en aiguilles que nous n'avons pu encore déterminer. Du reste nous reviendrons là-dessus dans un prochain Mémoire.

## AZOTATE BASIQUE DE BIOXYDE DE TELLURE.



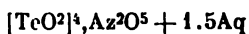
C'est le corps que nous avons désigné ci-dessus pour abréger sous le nom d'azotate de tellure, ou azotate d'anhydride tellureux.

Ce composé est le seul qui se produise quand on attaque à chaud le tellure par l'acide azotique de densité supérieure à 1.15, employé en excès.

Il est bon, quand on veut le préparer, d'agir sur du tellure obtenu par voie de précipitation par l'acide sulfureux, que l'on projette par petites portions dans un excès d'acide azotique chauffé vers 50°.

Par concentration et refroidissement, le sel se dépose en belles aiguilles, probablement orthorhombiques, difficilement déterminables, présentant les faces *m*, *h*<sup>1</sup>, *a*<sup>1</sup>. Nous n'avons pas encore les mesures, vu leurs petites dimensions et leur fragilité.

Nous avons fait de ce sel de nombreuses analyses, qui nous ont conduit à lui assigner la formule :



| Corps dosé                     | Poids moléculaire | Calculé | Trouvé |      |      |      |       |
|--------------------------------|-------------------|---------|--------|------|------|------|-------|
|                                |                   |         | (1)    | (2)  | (3)  | (4)  | (5)   |
| 4TeO <sub>2</sub>              | 644               | 82.66   | 82.5   | 83.0 | 82.2 | 82.6 | 82.9  |
| Az <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 108               | 13.87   | 13.7   | 13.7 | 13.6 |      | 14.3  |
| 1.5Aq                          | 27                | 3.47    | •      | 2.9  | 3.2  |      | 3.8   |
| Total                          | 779               | 100.00  | •      | 99.6 | 99   |      | 101.0 |
| 2Az                            | 28                | 3.59    | •      |      |      |      | 3.7   |
| 4Te                            | 516               | 65.57   | 66.5   |      |      |      | 66.1  |

Nous avons pris 129 pour le poids atomique du tellure.

*Propriétés de l'azotate basique de tellure.* — L'azotate basique de bioxyde de tellure est un sel très facilement décomposable par l'eau. Ce sel est très hygroscopique, il importe de dessécher soigneusement les flacons qui le renferment, car la très petite quantité d'eau condensée par le verre suffit à produire un commencement de décomposition, quand on veut analyser le sel, et

qu'on le porte à l'étuve pour le débarrasser de l'eau qu'il a absorbée.

A froid, la décomposition est très lente, l'eau enlève l'acide azotique, il reste de l'anhydride tellureux en lamelles et en tables.

Si l'on porte à l'ébullition, la décomposition est presque instantanée; la liqueur devient fortement acide, et en concentrant on sent nettement l'odeur de l'acide nitrique. La presque totalité de l'anhydride reste sous forme d'une poudre d'un blanc très légèrement jaunâtre. L'eau dissout à la faveur de l'acide azotique qu'elle renferme une trace d'anhydride tellureux que l'on obtient en évaporant le liquide et en calcinant légèrement.

La décomposition est presque complète au bout de quelques instants d'ébullition, elle est absolument complète si l'on maintient l'ébullition pendant vingt minutes. Les nombres suivants montrent ce qui se passe alors :

|                                  |                                                                         |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Volume d'eau employé             | 20cc. — pris 1 g. 698 de sel                                            |
| TeO <sup>2</sup> obtenu          | 1 <sup>r</sup> ,400                                                     |
| TeO <sup>2</sup> restant dissous | 0 <sup>r</sup> ,015                                                     |
| TeO <sup>2</sup> total           | 1 <sup>r</sup> ,415 (la dessiccation n'était pas tout à fait complète). |
| TeO <sup>2</sup> calculé         | 1 <sup>r</sup> ,403                                                     |

Ce mode de décomposition par l'eau nous permet d'expliquer pourquoi un grand nombre d'auteurs indiquent l'anhydride tellureux comme doué d'une faible solubilité : il suffit que l'anhydride tellureux qu'ils ont obtenu renferme de l'azotate basique de bioxyde de tellure (et il en renferme toujours quand on opère avec un acide moyennement étendu) pour expliquer ce fait.

La décomposition à chaud de l'azotate tellureux est tellement facile que, si l'on vient à placer de l'azotate tellureux sur un filtre, qu'on lave ensuite sur le filtre avec un peu d'eau distillée, et que l'on dessèche à l'étuve, une notable portion de l'azotate est décomposée, et les vapeurs qui se dégagent exhalent nettement l'odeur de l'acide nitrique.

*Action de l'acide azotique sur l'azotate de bioxyde de tellure.*

— L'azotate basique de bioxyde de tellure est soluble dans l'acide azotique ; il est plus soluble dans l'acide azotique faible que dans l'acide azotique concentré.

Comme le sel est insoluble dans l'eau et décomposable par ce liquide, on voit :

1° Que la solubilité à froid de l'azotate tellureux dans un large d'acide azotique et d'eau en proportion variable pas un maximum dépendant de la teneur du liquide en acide azotique ;  
 2° que, à partir d'une certaine teneur en acide azotique, les tions nitriques de ce sel doivent être décomposées par l'eau.

C'est effectivement ce qui a lieu. Il se dépose alors de l'anhydride tellureux cristallisé en formes autres que celles que nous avons décrites.

On voit que l'azotate basique de bioxyde de tellure se dissout parfaitement, tant pour son mode de formation que par sa décomposition par l'eau, échapper aux savants qui ont été en doute sur l'existence de ce sel, et on conçoit que Berzélius ait nié son existence, nous établissons aujourd'hui d'une manière irréfutable.

#### SULFATE BASIQUE DE BIOXYDE DE TELLURE.

L'anhydride tellureux se dissout dans l'acide sulfurique étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau.

En évaporant la dissolution au bain de sable, le sulfate basique de bioxyde de tellure se dépose sous forme d'écaillés, qui à l'état sec offrent l'aspect de tables orthorhombiques : faces  $(p, m, q, g', h')$  manquent parfois l'une ou l'autre, et quelquefois toutes les deux.

On sépare les cristaux de sulfate basique de bioxyde de tellure de l'acide sulfurique qui les baigne en les essorant sur un filtre de porcelaine dégraissée.

Avant d'analyser ce sel, il est bon de le débarrasser d'une petite quantité d'acide sulfurique mécaniquement retenu, en le chauffant quelques instants à la température de fusion du sel. Sa composition est alors exactement représentée par la formule  $(\text{TeO}_2)_2, \text{SO}_3$ .

L'analyse de ce sel a donné les nombres suivants :

| Corps dosé      | Poids moléculaire | Calculé | Trouvé |        |
|-----------------|-------------------|---------|--------|--------|
|                 |                   |         | (1)    | (2)    |
| $2\text{TeO}_2$ | 322               | 80.10   | 79.6   | 79.9   |
| $\text{SO}_3$   | 80                | 19.90   | 19.7   | 20.2   |
| Total           | 400               | 100.00  | 99.3   | 100.11 |

Ce sel est décomposé très lentement par l'eau froide, et à peu près complètement par l'eau bouillante : l'eau décompose l'acide sulfurique et un peu de  $\text{TeO}_2$ , et il reste de l'anhydride tellureux cristallisé en octaèdres microscopiques.

Jusqu'à présent on n'avait décrit aucun sulfate de tellure cristallin.

Berzélius et Magnus avaient signalé, sans l'analyser, le produit de l'action de l'acide sulfurique en excès sur le tellure (*Pogg. Annalen*, t. **10**, p. 491).

Ils le décrivent comme un corps amorphe, terreux : c'est le composé que nous décrivons, encore non cristallisé, et souillé d'acide sulfurique en excès (1).

On a attribué sans preuves à ce corps amorphe la formule  $\text{TeO}_2[\text{SO}_3]^2$ .

Le sel cristallisé que l'on a décrit plus haut se comporte sous l'action de la chaleur absolument comme le sulfate obtenu par Berzélius.

Prochainement nous donnerons une suite au présent mémoire, et nous décrirons d'autres sels de tellure que nous préparons en ce moment.

**Essais sur les matières grasses ; par MM. Ch. DUBOIS  
et L. PADÉ.**

Nous présentons aujourd'hui à la Société chimique le commencement d'un travail que nous avons entrepris sur la séparation des différentes matières grasses végétales et animales. Jusqu'à présent, nous n'avons examiné que les propriétés physiques des matières animales les plus usitées : bœuf, porc, mouton, veau. Nous dirons aussi quelques mots du beurre et de la margarine, ainsi que des graisses végétales de l'illipé et du cacao.

Nous avons préparé toutes ces graisses nous-mêmes (sauf la margarine) et avec le plus grand soin. Pour le dosage et le point de solidification des acides gras, nous avons suivi le procédé de M. Dalican pour le dosage des suifs.

L'examen microscopique des acides gras bruts nous a donné des résultats assez caractéristiques pour que nous croyons devoir les signaler. Nous joignons, du reste, à cette note les photo-micrographies de ces acides gras, ce qui permettra de mieux juger des différences de cristallisation. Ces photo-micrographies ont été faites sous un grossissement de 74 diamètres.

Nous joignons aussi à notre note des courbes indiquant : la quantité d'acides gras fournis par les différentes graisses ; leurs points de solidification et de fusion ; les points de solidification

(1) Berzélius signale aussi un sulfate cristallisé qu'il ne décrit pas, et dont nous avons vérifié l'identité avec celui que nous décrivons.

## 208 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

des acides gras bruts et des acides gras provenant des savons de magnésie et de plomb.

Tous ces essais ont été faits au Laboratoire municipal de la ville de Paris.

### GRAISSE DE PORC.

|                                                           |       |
|-----------------------------------------------------------|-------|
| Point de solidification de la graisse.....                | 33°   |
| — de fusion — .....                                       | 33°,2 |
| Cette graisse fournit 93,40 0/0 d'acides gras insolubles. |       |
| Ces acides gras se solidifient à.....                     | 42°.  |

*Examen microscopique des acides gras.* — Se présentent sous forme de fines aiguilles réunies par groupes de 3 ou 4. Sous l'action de la lumière polarisée, ces aiguilles s'illuminent de vives couleurs et, dans le fond de la préparation, on remarque des lamelles agissant sur la lumière polarisée.

Nous avons fait également les acides gras de la graisse de porc en passant par le savon de magnésie. Ce savon est bien lavé à l'alcool jusqu'à ce que ce dernier, évaporé, ne laisse aucun résidu, puis décomposé par HCl étendu.

Les acides gras ainsi obtenus se solidifient à 54°,2.

Si l'on verse ces acides gras dans une petite soucoupe de porcelaine, après les avoir préalablement fondus, ils cristallisent en masse de longues aiguilles, cédant sous la pression des doigts et se brisant facilement.

Si l'on fait le savon de plomb, qu'on le lave soigneusement à l'éther jusqu'à ce que ce dernier ne laisse plus de résidu à l'évaporation et que l'on décompose ce savon par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient des acides gras dont le point de solidification est à 54°,8.

### GRAISSE DE VEAU.

|                                                                                   |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Point de solidification de la graisse.....                                        | 35°,9  |
| — de fusion — .....                                                               | 37°,2  |
| Cette graisse donne 94.54 0/0 d'acides gras insolubles, qui se solidifient à..... |        |
|                                                                                   | 42°,7. |

*Examen microscopique des acides gras.* — La cristallisation est formée de très petites paillettes réunies en groupes de 4 ou 5, formant ainsi de petites masses, sans forme bien définie. Avec un grossissement plus fort (200 diamètres), les cristaux se colorent faiblement sous l'action de la lumière polarisée.

Les acides gras provenant de la décomposition du savon de magnésie se solidifient à 53°,4.

Écartés dans une soucoupe, ils cristallisent en masse compacte, sont très durs, et adhèrent assez fortement aux parois de la soucoupe.

Les acides gras provenant du savon de plomb se solidifient à 54°,4.

GRAISSE DE BŒUF.

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| Point de solidification de la graisse..... | 41°,5 |
| — de fusion — .....                        | 42°,2 |

Cette graisse fournit 94,20 0/0 d'acides gras insolubles.  
Ces acides gras se solidifient à..... 44°,2.

*Examen microscopique des acides gras.* — Se présentent sous forme d'aiguilles plus ou moins longues, s'élargissant au centre et terminant en pointe; souvent cette pointe fait complètement défaut. Ces aiguilles sont quelquefois réunies par une de leurs extrémités en groupes de 5 ou 6. Elles agissent fortement sur la lumière polarisée. On remarque, en outre, dans le fond de la préparation, de larges lamelles, agissant également sur la lumière polarisée.

Les acides gras du savon de magnésie se solidifient à 54°. Au refroidissement, ils prennent en refroidissant en une masse confuse, très dure, cristallisant difficilement.

Les acides gras du savon de plomb se solidifient à 53°.

GRAISSE DE MOUTON.

|                                            |        |
|--------------------------------------------|--------|
| Point de solidification de la graisse..... | 44°    |
| — de fusion — .....                        | 46°,6. |

Cette graisse fournit 94,50 0/0 d'acides gras insolubles.  
Ces acides gras se solidifient à..... 49°,4.

*Examen microscopique des acides gras.* — Cristallisation affectant la forme de petites houppes composées d'une infinité de petits cristaux semblant converger avec un centre n'existant pas. À la lumière polarisée, les cristaux sont faiblement colorés. La préparation devient plus nette si l'on emploie un grossissement fort (200 diamètres).

Les acides gras du savon de magnésie se solidifient à 57°,6. Au refroidissement, ces acides gras se contractent en se gon-

dolant. La masse est formée de pentagones plus ou moins grands et plus ou moins réguliers. Ces acides gras sont très durs.

Les acides gras du savon de plomb se solidifient à 56°,5.

#### BEURRE.

Point de solidification..... 23°,8  
— de fusion..... 26°,4

Fournit 87.50 à 88 0/0 d'acides gras.

Ces acides gras se solidifient à..... 37°,5.

*Examen microscopique des acides gras.* — Cristallisant en houpes de fines aiguilles; agissent sur la lumière polarisée.

Les acides gras du savon de magnésie se solidifient à 48°,4.

Ils se prennent en masse compacte, n'ayant pas de forme cristalline bien déterminée.

Dans ces derniers temps, les commerçants en beurre, pour rejeter l'accusation de falsification, émirent cette opinion que le beurre, en vieillissant, subit des altérations dans sa composition, et, par suite, qu'il doit fournir une quantité plus forte d'acides gras ayant un point de solidification plus élevé.

Voici les résultats d'expériences faites à ce sujet. Comme on le verra, la quantité d'acides gras augmente en proportion tellement faible, qu'elle est presque négligeable; quant au point de solidification, il reste absolument le même. Nous avons fait nos analyses sur le beurre frais et sur le beurre abandonné pendant huit mois à lui-même; il est peu probable que les commerçants conservent si longtemps leurs beurres en magasin. La question nous paraît donc tranchée.

| <i>Beurre frais N° 1.</i> |           | <i>Beurre frais N° 2.</i> |           |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| Acides gras.....          | 86.92 0/0 | Acides gras.....          | 86.95 0/0 |
| Point de solidification.  | 37°,7     | Point de solidification.  | 37°,5     |

#### *Mêmes beurres 8 mois après.*

| <i>N° 1.</i>             |           | <i>N° 2.</i>             |           |
|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| Acides gras.....         | 87.06 0/0 | Acides gras.....         | 87.03 0/0 |
| Point de solidification. | 37°,7     | Point de solidification. | 37°,5     |

Une autre opinion émise par quelques fabricants était que lorsqu'un beurre avait été insuffisamment lavé, le petit lait restant agissait sur le beurre et déterminait une élévation de température pour le point de solidification.

Pour nous assurer de la véracité de cette opinion, nous fîmes nous-mêmes, au laboratoire, un échantillon de beurre. Une partie fut convenablement lavée et exprimée; l'autre portion fut abandonnée à elle-même pendant quelques jours.

Les acides gras de ces beurres avaient absolument le même point de solidification situé entre 37°,5-37°,7.

## MARGARINE.

Point de solidification de la graisse..... 38°,4

— de fusion — ..... 39°,6

Cette graisse donne 95.6 0/0 d'acides gras.

Point de solidification..... 45°,6.

*Examen microscopique des acides gras.* — Cristallisant en longues aiguilles, réunies souvent en groupes de 2, 3 ou 4, agissant sur la lumière polarisée.

Les acides gras provenant du savon de magnésie se solidifient à 55°,2.

## BEURRE DE CACAO.

Point de solidification de la graisse..... 30°,2

— de fusion — ..... 31°,6

Le cacao fournit 94.73 0/0 d'acides gras.

Ces acides gras se solidifient à..... 48°,8.

*Examen microscopique des acides gras.* — La cristallisation affecte la forme arborescente, et les cristaux s'illuminent de vives couleurs sous l'action de la lumière polarisée.

Les acides gras provenant du savon de magnésie se solidifient à 62°.

Ils cristallisent en petites masses mamelonnées, blanches, brillantes et très dures.

## GRAISSE D'ILLIPÉ.

Point de solidification de la graisse..... 31°

— de fusion — ..... 32°,8

La graisse d'Illipé fournit 95.64 0/0 d'acides gras.

Ces acides gras se solidifient à..... 50°,6.

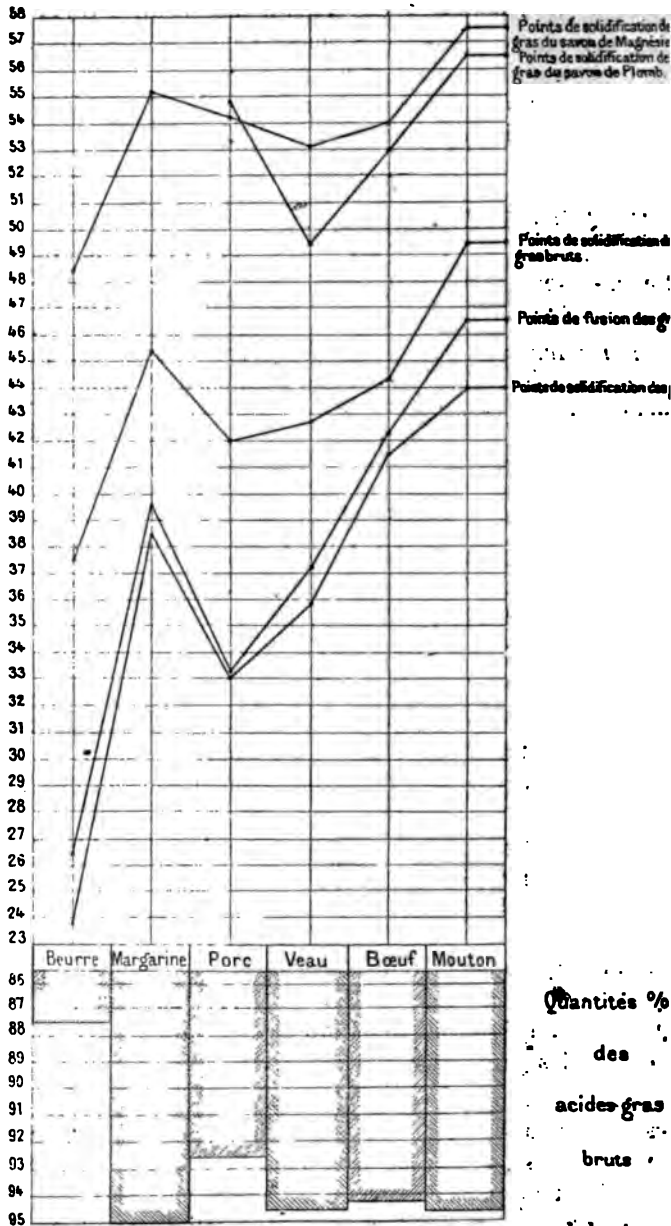
*Examen microscopique des acides gras.* — Cristallisent en grandes houppes partant d'un centre bien défini pour se diviser en plusieurs branches formées de très fines aiguilles, qui donnent de vives colorations sous l'action de la lumière polarisée.

Les acides gras du savon de magnésie se solidifient à 65°.



212 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Ces acides gras cristallisent en masses mamelonnées, ja



brillantes, très dures. Ils se contractent en se gondolant.

, suspendu, à l'aide de deux fils de soie, dans une en-  
n cuivre argenté munie d'un couvercle en bois également  
rt d'une plaque de cuivre argenté.

ainte était plongée dans une masse d'eau dont la tempé-  
variait assez lentement pour permettre de toujours con-  
celle-ci à un moment donné de l'expérience.

ouvercle était percé d'un trou suffisant pour permettre  
ion du liquide contenu dans le calorimètre; cette agitation  
ait à l'aide du thermomètre.

température de la salle, dans laquelle ces expériences ont  
es, variait peu et les changements de température y étaient  
rs; on a du reste observé, dans les manipulations, toutes  
criptions indiquées dans l'*Essai de mécanique chimique*,  
Berthelot.

déterminer la chaleur de formation des chlorhydrates,  
ersé dans 50 centimètres cubes de la dissolution aqueuse  
e, contenue dans le calorimètre, le volume équivalent  
dissolution aqueuse d'acide HCl contenu dans une pipette  
2.

température finale du mélange a été corrigée : 1° du refroidi-  
ment qui se produit pendant l'agitation; 2° de la chaleur  
ée par les 9<sup>cc</sup>,9 d'acide HCl se mélangeant aux 50 centi-  
cubes du liquide contenu dans le calorimètre.

aleur en eau de la partie utile du calorimètre et du ther-  
tre a été déterminée une fois pour toutes.

de connaître exactement le poids de l'eau dans la disso-  
saline composant le liquide final, l'on a déterminé, pour

de M. Marignac consignés dans l'ouvrage de M. Berthelot (*Méc. chim.*, 1, p. 500).

Comme contrôle de mes déterminations, j'ai cherché les chaleurs de formation de  $\text{AzH}^3\text{HCl}$  et de  $\text{Az}(\text{CH}^3)^3\text{HCl}$  et j'ai trouvé 12<sup>cal</sup>,57 pour le premier de ces chlorhydrates et 8,76 pour le second, au lieu des nombres 12,45 (1) et 8,9 (2) trouvés par M. Berthelot.

Pour déterminer la chaleur de formation des carbonates, l'on a remplacé la dissolution aqueuse d'amine caustique par une dissolution équivalente d'amine carbonatée qu'on a neutralisée, comme plus haut, par les 9<sup>cc</sup>,9 d'acide HCl. Outre les corrections exigées avec l'amine caustique, il fallait tenir compte ici de l'acide carbonique dégagé à l'état gazeux.

A cet effet, le liquide du calorimètre, après la lecture de la température finale, a été soumis à l'ébullition et celle-ci continuée assez longtemps pour pouvoir être assuré que tout le  $\text{CO}^2$  dissous a été expulsé; les vapeurs dégagées ont été reçues dans une dissolution saturée de baryte contenue dans un tube à boules; du poids du  $\text{BaCO}^3$ , lavé et séché à 115°, l'on déduisait celui de  $\text{CO}^2$  resté en dissolution dans le liquide final. La différence entre l'acide carbonique contenu dans le carbonate initial — lequel  $\text{CO}^2$  a été déterminé par un dosage — et celui resté en dissolution dans le liquide final, donnait l'acide carbonique dégagé à l'état gazeux dont chaque molécule absorbe 5<sup>cal</sup>,6 (*Méc. chim.*, 1, p. 511).

La chaleur de formation des carbonates a été calculée à l'aide des équations suivantes, dans lesquelles on suppose chaque corps à l'état dissous et en solution étendue.

$$\begin{aligned} (\text{AzR}^3)^2\text{aCO}^3\text{H}^2 &= 2\text{AzR}^3 + a(\text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2) : \text{abs.} - x \text{ cal} \\ 2\text{AzR}^3 + 2\text{HCl} &= 2\text{AzR}^3\text{HCl} : \text{dég.} + C \\ (\text{AzR}^3)^2\text{aCO}^3\text{H}^2 + 2\text{HCl} &= 2\text{AzR}^3\text{HCl} + a(\text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2) : \text{dég.} + C \\ \text{Or l'on a} & \quad -x + C = c; \\ \text{d'où} & \quad x = C - c. \end{aligned}$$

Dans ces équations, R représente soit l'hydrogène, soit un radical alcoolique; a peut varier de 0 à 2.

Dans le tableau suivant se trouvent consignés les nombres obtenus en suivant cette méthode.

(1) *Méc. chim.*, 1, p. 384.

(2) *Bull. Soc. chim.* t. 35, p. 422 (1881).

A ces nombres j'ajoute, pour la comparaison, ceux obtenus par M. Berthelot pour les sels ammoniacaux correspondants.

|                        | $2\text{AzR}^3\text{HCl}$ | $(\text{AzR}^3)^2\text{CO}^3\text{H}^2$ | $(\text{AzR}^3)^2\text{CO}^3\text{H}^2$ |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ammoniaque. . . . .    | 24cal,9                   | 12,3                                    | 19,4                                    |
| Monométhylamine . . .  | 26 ,4                     | 16,0                                    | 18,0                                    |
| Diméthylamine . . . .  | 23 ,2                     | 12,6                                    | 15,8                                    |
| Triméthylamine . . . . | 17 ,5                     | 8,3                                     | 9,7 (1)                                 |
| Amylamine (2) . . . .  | 27 ,4                     | 16,4                                    | 19,4                                    |

Tous ces nombres sont le résultat de plusieurs déterminations concordant, pour chacun d'eux, à 0cal,1 ou 0cal,2 près.

Ce tableau nous montre que la chaleur de formation des sels de triméthylamine est très notablement inférieure à la chaleur de formation des autres sels essayés.

On sait que les sels des amines en dissolution sont partiellement dissociés; or il est naturel de supposer que la tension de dissociation doit augmenter quand la chaleur de formation du sel correspondant diminue. En effet, soit un système de  $n$  molécules de sel dissoutes dans de l'eau; un certain nombre de molécules de sel sont dissociées par les chocs moléculaires, cause de la température.

Les molécules dissociées tendent à se recombinaer avec une vitesse  $= v k\alpha^2$ ,  $\alpha$  étant le nombre des molécules dissociées (*Méc. chim.*, 2, p. 93); mais la température tend à dissocier d'autres molécules de sel avec une vitesse  $D' = k' (n-\alpha)$ : l'équilibre a lieu quand  $v = v'$ , d'où l'on tire

$$\alpha = \sqrt{\frac{k^{12}}{4k^2} + \frac{k'}{k} n} - \frac{k'}{2k}.$$

Or, toute chose égale d'ailleurs,  $k$  doit diminuer avec la chaleur de formation du sel, donc  $\alpha$  doit augmenter avec cette diminution — en supposant  $k'$  constant pour les différents sels d'amines. D'un autre côté, pour une même volatilité de l'amine, plus  $\alpha$  est grand, moins il doit falloir de temps pour la volatilisation d'une certaine quantité d'amine libérée par la dissociation.

J'ai essayé de prouver par l'expérience ce résultat du calcul en opérant de la manière suivante: dans cinq tubes égaux j'ai mis un même volume d'une dissolution de 1 molécule des chlorhy-

(1) M. Berthelot a trouvé 8,2 (*Bul. Soc. chim.*, t. 35, p. 422 (1881).

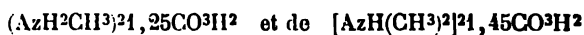
(2) Bouillant à 96°, point d'ébullition de l'isôamylamine.

drates précédents dans 9 1/2 molécule  $H^2O$ ; après addition d'une petite quantité de teinture de tournesol, ces dissolutions ont été ramenées à la même teinte bleue par une trace de soude caustique. Ainsi préparés, les tubes ont été abandonnés, dans un lieu obscur à une température de  $6^\circ$ , sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique étendu. Le tube renfermant le chlorhydrate de triméthylamine est devenu rose dès le second jour; le quatrième jour il était rouge pelure d'oignon, tandis, qu'après le même temps, le tube au chlorhydrate d' $AzH^3$  était rose et que celui au chlorhydrate de diméthylamine commençait à le devenir légèrement.

Ce ne fut que le septième jour que le tube au chlorhydrate de monométhylamine devint légèrement rose, tandis que le tube au chlorhydrate d'amylamine était encore parfaitement bleu après ce laps de temps.

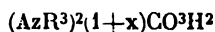
Il résulte de ces observations que le temps que met le chlorhydrate à s'acidifier est d'autant plus long que sa chaleur de formation est plus élevée. Le chlorhydrate d'ammoniaque fait cependant exception à cette règle; mais si ce corps s'acidifie avant le chlorhydrate de diméthylamine, cela peut provenir de la différence de volatilité de ces deux bases.

Outre les chaleurs de formations précédentes, j'ai encore cherché celles de



j'ai trouvé 17<sup>cal</sup>,1 pour le premier de ces carbonates et 14,7 pour le second.

Ces nombres semblent montrer qu'entre le carbonate neutre et le bicarbonate des amines essayées, il y a encore plusieurs carbonates intermédiaires, à moins que, pour les amines, la fixation de  $CO^3H^2$  sur les monocarbonates soit un phénomène d'ordre physique et que la chaleur de formation de



à partir du monocarbonate, soit représentée par une fonction con-

tinue  $C_x = \int \frac{1+x}{y} dx$ ; la courbe  $y = f(1+x)$ , s'infléchirait vers l'axe des  $x$  pour devenir tangente à cet axe, en le rencontrant, pour une valeur voisine de  $x = 1$ .

Les faits suivants sont d'accord avec cette manière de voir :

1° Je n'ai jamais obtenu de bicarbonate d'amine cristallisé et

en liqueur concentrée; je ne suis même jamais arrivé au terme du sesquicarbonate; ce n'est qu'en liqueur étendue et à la faveur d'une agitation de plusieurs heures en présence d'une atmosphère de  $\text{CO}_2$  pur que l'on peut arriver à un terme très voisin du bicarbonate; 2° tandis qu'à partir du monocarbonate, le bicarbonate d'ammoniaque — qui existe, comme on sait à l'état parfaitement cristallisé — donne une chaleur de formation de  $7^{\text{cal}},1$ , celles des autres amines sont respectivement  $2^{\text{cal}},0$  3,2 1,4 et 2,9; ce qui montre une affinité bien moindre.

**Analyse d'une chrysotile (serpentine fibreuse ayant l'aspect d'Asbeste); silice fibreuse résultant de l'action des acides sur les serpentines; par M. A. TERREIL.**

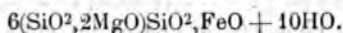
L'échantillon asbestiforme dont il s'agit provient du Canada; il se présente sous la forme d'une masse d'un blanc grisâtre, noir brun par endroits, formée de parties fibreuses qui se divisent en filaments brillants, d'une finesse telle qu'ils ressemblent à des fils d'araignée.

L'échantillon a près de 6 centimètres d'épaisseur; les fibres qui le constituent sont inclinées d'environ  $60^\circ$  sur les deux parois du filon. La densité de ce minéral est 2,56.

Après avoir été desséché à  $100^\circ$ , il a présenté la composition suivante :

|                            | Nombres trouvés | Nombres calculés. |
|----------------------------|-----------------|-------------------|
| Silice . . . . .           | 37,10           | 36,45             |
| Magnésie . . . . .         | 39,94           | 41,66             |
| Protoxyde de fer . . . . . | 5,73            | 6,25              |
| Alumine . . . . .          | traces          | »                 |
| Eau . . . . .              | 16,85           | 15,64             |
|                            | 99,62           | 100,00            |

Les nombres calculés ont été donnés par la formule :



Ce silicate est infusible au chalumeau. Lorsqu'il a été chauffé fortement, il se colore en jaune ocreux, tout en perdant de sa flexibilité.

Les acides bouillants lui enlèvent toute sa magnésie et son oxyde de fer, et, chose très remarquable, la silice qui résulte de cette décomposition conserve la forme fibreuse du minéral. Cette silice ne retient que des traces de magnésie; elle est d'une blancheur éclatante. Après une dessiccation à  $100^\circ$ , elle renferme en-

core 9,8 0/0 d'eau, ce qui correspond à l'hydrate  $3(\text{SiO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Après une calcination au rouge, cette silice conserve la flexibilité de la soie; elle est soluble dans la dissolution bouillante de potasse concentrée, à la manière de la silice chimique; et, dans cet état, elle a conservé également l'action sur la lumière polarisée qu'elle exerçait à l'état de silicate.

Cette singulière décomposition d'un silicate par les acides m'a amené à soumettre à l'action des mêmes réactifs les différents minéraux que l'on désigne communément sous le nom de *serpentes*, et qui sont, comme la chrysotile du Canada, des silicates de magnésie hydratés, plutôt basiques qu'acides, associés à de petites quantités de silicates de fer, de chrome, etc.

J'ai constaté, ce que l'on savait depuis longtemps, que toutes les serpentines sont décomposées par les acides bouillants, et principalement par l'acide sulfurique concentré. La décomposition est lente à se faire avec les roches compactes; elle est beaucoup plus rapide avec les serpentines lamellaires ou fibreuses, et cela d'autant plus que celles-ci se divisent plus facilement; enfin elle est presque immédiate avec les échantillons qui présentent de l'analogie avec la chrysotile du Canada, comme par exemple la partie fibreuse de la chrysotile de Montville (New-Jersey).

La silice qui résulte de la décomposition de ces divers silicates magnésiens ne se présente pas sous la forme gélatineuse; elle possède le caractère que j'ai mentionné plus haut.

Les serpentines que j'ai soumises à l'action des acides sont: l'antigorite de Zermatt (Valais); la chrysotile de Montville (New-Jersey) et la roche compacte qui la contient; la picrosmine fibreuse de Windischmatrei (Tyrol); les serpentines du Piémont, de Lancaster-County, du Groënland; la serpentine avec diallage du Hartz, et un stéaschiste verdâtre.

Le talc, qui est un silicate moins basique et moins hydraté que les serpentines, et l'asbeste ordinaire ou amiante, qui se rapproche plus, par sa composition, de l'amphibole que de la serpentine, ne sont pas, comme on le sait, décomposés par les acides bouillants.

#### Recherches sur les phénols bromés; par M. E. WERNER.

J'ai fait une nouvelle étude des phénols bromés et j'en ai mesuré la chaleur de fusion, la chaleur spécifique et la chaleur de neutralisation.

## PHÉNOL MONOBROMÉ.

Le phénol monobromé que j'ai préparé, conformément à des indications connues, bout à  $137^{\circ}$  sous la pression de  $0^{\text{m}},028$ . Le produit recueilli est liquide et peut rester ainsi en surfusion jusqu'à  $12^{\circ}$ . Il se prend en masse par l'agitation et surtout par l'addition d'un cristal de monobromophénol. Point de fusion,  $64^{\circ}$ .

L'analyse (par la chaux) donne 46,13 0/0 Br (théorie 46,24 0/0).

*Chaleur de fusion.* — Elle s'obtient, comme il va être dit, en dissolvant dans la soude le phénol monobromé solide et le phénol liquide par surfusion, à une seule et même température. La différence des deux nombres pour l'équivalent (173 grammes) obtenu, soit  $3^{\text{cal}},01$ , représente la *chaleur de fusion moléculaire* vers  $13^{\circ}$ . Deux déterminations faites vers  $64^{\circ}$  ont donné 3,655 et 3,44.

Ce nombre varie, comme on voit, avec la température; ce qui résulte de l'inégalité des deux chaleurs spécifiques solide et liquide du corps en expérience. Le calcul donne 3,48.

*Chaleur spécifique.* — Les déterminations étaient faites dans une bouteille de platine par le procédé de M. Berthelot. J'ai obtenu 0,3157 ( $18^{\circ}$ - $77^{\circ}$ ), chaleur spécifique liquide.

On en déduit la chaleur spécifique moléculaire : 54,6.

Chaleur spécifique solide : 0,2640 ( $13^{\circ},5$ - $51^{\circ},5$ ).

Ce qui donne pour la chaleur moléculaire : 45,7.

*Chaleur de neutralisation par la soude.* — Phénol monobromé liquide :  $+ 7^{\text{cal}},430$  (v.  $13^{\circ}$ ).

Phénol monobromé solide :  $+ 4^{\text{cal}},423$  (v.  $11^{\circ}$ ).

Phénol monobromé dissous :  $+ 8^{\text{cal}},095$ .

*Solubilité.* —  $14^{\text{gr}},22$  par litre à  $15^{\circ}$ .

On a titré la liqueur par la solution de brome, de façon à transformer en phénol tribromé.

*Chaleur de dissolution.* — 3,153 à  $15^{\circ}$  directement, et — 3,67 par la méthode de la neutralisation. Cette seconde méthode me semble préférable, parce que les expériences sont rapides, totales, et reposent sur des variations thermométriques plus considérables.

## PHÉNOL DIBROMÉ.

*Point d'ébullition* :  $154^{\circ}$  à  $0^{\text{m}},047$ .

L'analyse a donné (par la chaux) 63,40 0/0 Br (théorie 63,49 0/0).

*Point de fusion* :  $40^{\circ}$ .

*Chaleur de neutralisation par la soude.* — Phénol dibromé liquide :  $+ 8^{\text{cal}},458$  (v.  $12^{\circ}$ ).



## 220 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Phénol dibromé solide : + 4<sup>cal</sup>,931 (v. 12°).

*Chaleur de fusion.* — D'après les chiffres précédents, leur de fusion moléculaire à 12° est égale à 3,527.

*Chaleur spécifique.* — Méthode de la bouteille de platine

Phénol dibromé liquide (en surfusion) : 0,2436 (18°,5-73

La chaleur spécifique moléculaire est donc 61,4.

*Solubilité.* — Par titrage au moyen du brome, 1<sup>er</sup>, litre à 15°.

### PHÉNOL TRIBROMÉ.

On le prépare à la manière ordinaire en faisant agir la s de Br sur la solution de phénol.

*Analyse* : 72,43 0/0 Br (théorie 72,50 0/0).

*Point de fusion* : 92°.

*Chaleur de neutralisation par la soude.* — Phénol tr solide : + 5<sup>cal</sup>,411 (v. 13°).

*Solubilité.* — 0<sup>gr</sup>,07 par litre à 15° (titrage par la baryt

Résumons en quelques lignes les résultats de ce travail

1° Les *points de fusion* des phénols sont les suivants :

|                                                                                    |       |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Phénol C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup> . . . . .                     | + 12° |
| „ monobromé C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> BrO <sup>2</sup> . . . . .              | + 64  |
| „ bibromé C <sup>12</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> O <sup>2</sup> . . . . .  | + 40  |
| „ tribromé C <sup>12</sup> H <sup>3</sup> Br <sup>3</sup> O <sup>2</sup> . . . . . | + 92  |

On remarquera qu'ils ne s'accroissent pas d'une façon co le phénol bibromé étant inférieur au monobromé. M. Jung a déjà remarqué une anomalie analogue dans la série de zine.

2° Les *solubilités dans l'eau vers 15°* ont été trouvées :

|                                                                         |                     |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|                                                                         | Par litre (de la    |
| C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> BrO <sup>2</sup> . . . . .               | 14 <sup>gr</sup> ,2 |
| C <sup>12</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> O <sup>2</sup> . . . . . | 1 ,9                |
| C <sup>12</sup> H <sup>3</sup> Br <sup>3</sup> O <sup>2</sup> . . . . . | 0 ,0                |

Elles décroissent à mesure que la substitution devien avancée, conformément aux analogies.

3° Les *chaleurs de fusion* augmentent au contraire en absolue avec la proportion du brome, et cela à peu près r tionnellement :

|                                                                         |       |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|
| C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup> . . . . .                 | — 2,3 |
| C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> BrO <sup>2</sup> . . . . .               | — 3,0 |
| C <sup>12</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> O <sup>2</sup> . . . . . | — 3,5 |

4° De même les *chaleurs de dissolution* :

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| $C^{12}H^6O^2$ . . . . .   | — 2,1  |
| $C^{12}H^5BrO^2$ . . . . . | — 3,67 |

5° Les *chaleurs spécifiques moléculaires* ont été trouvées :

|                              | Solide | Liquide |
|------------------------------|--------|---------|
| $C^{12}H^5BrO^2$ . . . . .   | 45,7   | 54,6    |
| $C^{12}H^4Br^2O^2$ . . . . . | "      | 61,4    |

6° Les *chaleurs de neutralisation*. — On a trouvé :

|                                 | Solide | Liquide | Dissous           |
|---------------------------------|--------|---------|-------------------|
| Phénol $C^{12}H^6O^2$ . . . . . | + 5,3  | + 7,4   | + 7,5 (Berthelot) |
| " $C^{12}H^5BrO^2$ . . . . .    | + 4,4  | + 7,4   | + 8,0             |
| " $C^{12}H^4Br^2O^2$ . . . . .  | + 4,9  | + 8,4   | "                 |
| " $C^{12}H^3Br^3O^2$ . . . . .  | + 5,4  | "       | "                 |

On voit que les chaleurs de neutralisation du phénol et de ses dérivés sont à peu près les mêmes dans l'état solide et dans l'état liquide. Il serait intéressant de les comparer dans l'état dissous. En effet, les phénols chlorés et les phénols nitrés ne diffèrent pas beaucoup entre eux et avec le phénol solide, d'après les mesures de MM. Berthelot et Longuinine; tandis que les différences s'accroissent avec le degré de substitution dans l'état dissous.

|                                         | Solide | Dissous |
|-----------------------------------------|--------|---------|
| $C^{12}H^6O^2$ . . . . .                | + 5,3  | + 7,5   |
| $C^{12}H^5(AzO^4)O^2$ (ortho) . . . . . | "      | + 9,3   |
| $C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2$ . . . . .       | + 6,6  | + 12,7  |
| $C^{12}H^6O^2$ . . . . .                | + 5,3  | + 7,8   |
| $C^{12}H^5ClO^2$ (méta) . . . . .       | + 7,1  | + 7,8   |
| $C^{12}H^4Cl^2O^2$ (méta) . . . . .     | + 1,8  | + 6,1   |

C'est justement la dissolution, c'est-à-dire l'union du corps avec l'eau qui développe les diversités dans le caractère acide, lequel s'accroît de plus en plus à mesure que la substitution par les électro-négatifs devient plus avancée.

**Calories de combinaison des composés de l'hydrogène (acides),**  
par M. D. TOMMASI.

La constante thermique de l'hydrogène étant égale à 61,5 calories, il est aisé de calculer d'après cette donnée les calories de formation des principaux acides, ou plus exactement les calories

## 222 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

de combinaison de l'hydrogène avec les corps halogènes et avec les radicaux acides

|                                                       | Calories de combinaison<br>calculées (1) trouvées (2) |          |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|
| Acide bromhydrique, $\text{Br} + \text{H}$ . . . . .  | 29,5                                                  | 29,5     |
| » iodhydrique, $\text{I} + \text{H}$ . . . . .        | 13,2                                                  | 13,2     |
| » sulfocyanique, $(\text{CAzS}) + \text{H}$ . . . . . | 20,2                                                  | 19,9 (3) |

Calories de combinaison théoriques prévues par la loi :

|                                                                                        |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Acide perchlorique, $\text{ClO}^4 + \text{H}$ . . . . .                                | 34,9 |
| » iodique $\text{IO}^4 + \text{H}$ . . . . .                                           | 25,8 |
| » azotique $\text{AzO}^4 + \text{H}$ . . . . .                                         | 34,6 |
| » sulfurique $\text{SO}^4 + \text{H}^2$ . . . . .                                      | 73,0 |
| » sélénique $\text{SeO}^4 + \text{H}^2$ . . . . .                                      | 71,8 |
| » chromique $\text{CrO}^4 + \text{H}^2$ . . . . .                                      | 66,2 |
| » formique $(\text{CHO}^2) + \text{H}$ . . . . .                                       | 34,2 |
| » acétique $(\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .                     | 34,1 |
| » chloracétique $(\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO}^2) + \text{H}$ . . . . .              | 35,1 |
| » trichloracétique $(\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .            | 34,8 |
| » amidoacétique $(\text{C}^2\text{H}^2\text{-AzH}^2\text{-O}^2) + \text{H}$ . . . . .  | 23,6 |
| » propionique $(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .                  | 34,0 |
| » butyrique $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .                    | 34,4 |
| » valérique $(\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .                    | 34,7 |
| » glycolique $(\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .                   | 34,5 |
| » lactique $(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .                     | 34,2 |
| » iséthionique $(\text{C}^2\text{H}^2\text{-SO}^4) + \text{H}$ . . . . .               | 34,4 |
| » éthylsulfurique $(\text{C}^2\text{H}^5\text{-SO}^4) + \text{H}$ . . . . .            | 34,4 |
| » benzosulfurique $(\text{C}^6\text{H}^5\text{-SO}^4) + \text{H}$ . . . . .            | 34,3 |
| » succinique $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4) + \text{H}^2$ . . . . .                 | 94,4 |
| » oxalique $(\text{C}^2\text{O}^4) + \text{H}^2$ . . . . .                             | 70,2 |
| » pierique $(\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^2\text{O}) + \text{H}$ . . . . .       | 34,4 |
| » benzoïque $(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . .                    | 34,2 |
| » nitrobenzoïque $(\text{C}^7\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . . | 33,5 |
| » amidobenzoïque $(\text{C}^7\text{H}^4(\text{AzH}^2)\text{O}^2) + \text{H}$ . . . . . | 30,0 |

### NON-CONCORDANCE APPARENTE DES PHÉNOMÈNES DANS LE CAS DE CERTAINS ACIDES FAIBLES.

Si l'on calcule maintenant les calories de combinaison des

(1) D'après la loi des constantes thermiques.

(2) Par MM. Thomsen et Berthelot.

(3) Par M. Joannis. La valeur représente à proprement parler la chaleur de combinaison de  $\text{Cy} + \text{S} + \text{H}$ , et par conséquent la chaleur de combinaison de  $(\text{CAzS}) + \text{H}$  doit être égale à  $19,9 + x$ ;  $x$  étant la chaleur dégagée ou absorbée par l'union de  $\text{Cy}$  avec  $\text{H}$ .

acides sulfhydrique et cyanhydrique on trouve un écart assez fort entre la théorie et l'expérience. En effet :

|                                        | Calories de combinaison |              |
|----------------------------------------|-------------------------|--------------|
|                                        | calculées (1)           | trouvées (2) |
| Acide sulfhydrique $S + H_2$ . . . . . | -10,6                   | + 9,2        |
| • cyanhydrique $Cy + H$ . . . . .      | + 3,1                   | 13,9 (3)     |

Ce résultat est dû, comme je l'ai déjà fait remarquer (4) à la dissociation du sulfure et du cyanure de potassium dissous, composés à l'aide desquels j'ai calculé les calories de combinaison des acides sulfhydrique et cyanhydrique.

Aucun sulfure soluble n'étant stable, on ne peut calculer les calories de combinaison de l'acide sulfhydrique en partant d'un autre sulfure. Mais il n'en est plus de même des cyanures, car si les cyanures de potassium, de sodium, etc., se trouvent en partie décomposés dans leurs solutions, le cyanure mercurique, par exception, peut être considéré comme étant relativement stable même à l'état dissous. Or, si l'on calcule la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique en partant du cyanure de mercure, on trouve une valeur bien différente de la première.

Pour effectuer cette opération, on a recours au principe suivant :

*Lorsqu'on ajoute à la chaleur de combinaison d'un sel M, la constante thermique de son métal, on obtient une valeur qui est égale à celle de la chaleur de combinaison du sel de potassium où l'on était parti, toutes les fois que le coefficient de dissociation du sel M est le même que celui du composé de potassium correspondant. Mais si, au contraire, le coefficient du sel M n'est pas le même que celui du sel de potassium, on aura une valeur différente, qui sera négative si le coefficient de dissociation du sel de potassium est plus grand que celui du sel M, et positive dans le cas contraire.*

Je prends un exemple :

Je suppose que l'on veuille savoir si le bromure d'ammonium dissous se trouve en partie décomposé. Il suffit, pour cela, d'ajouter à la chaleur de combinaison du bromure d'ammonium,

(1) D'après la loi des constantes thermiques.

(2) Par MM. Troost et Hauteville.

(3) Par M. Berthelot.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 4 septembre 1882.

obtenue par expérience, la constante thermique de l'ammonium

$$62,9 + 28,1 = 91,0 (1)$$

Or, la chaleur de combinaison du bromure de potassium sous est précisément égale à 91 calories et par conséquent le coefficient de dissociation du bromure d'ammonium est le même que celui du bromure de potassium.

Pour le sulfate de cuivre dissous l'on aura :

$$56,4 + 139,0 = 195,4 (2)$$

La chaleur de formation du sulfate de potassium dissous est égale à 196 calories, il s'ensuit que le sulfate de cuivre dissolvant dans l'eau, se décompose partiellement. J'applique maintenant le principe que je viens d'exposer au cyanure de potassium.

On a trouvé pour la chaleur de combinaison du cyanure de potassium dissous 20,8 calories. La constante thermique du cyanure de potassium étant égale à 142 calories, on aura, d'après ce qu'il vient d'être dit :

$$20,8 + 142,0 = 162,8$$

Mais comme une molécule de cyanure mercurique équivaut à deux molécules de cyanure de potassium, il faut diviser par deux le nombre 162,8 ce qui donne 81,4. Cette valeur représente la chaleur de combinaison du cyanure de potassium dissous non dissocié, ou plutôt ayant un coefficient de dissociation égal à celui du cyanure de mercure.

Pour obtenir maintenant la chaleur de formation du cyanhydrique dissous, il suffira, d'après la loi des constantes thermiques, de retrancher de 81,4 la constante thermique du cyanure de potassium :

$$81,4 - 61,5 = 19,9$$

La chaleur de combinaison théorique de l'acide cyanhydrique serait donc de 19,9 calories.

Mais si l'on compare cette valeur à celle obtenue expérimentalement, on trouve encore une différence assez forte :

$$19,9 - 13,9 = 6,0$$

- (1) 62,9 = chaleur de combinaison du bromure d'ammonium dissous  
 28,1 = constante thermique de l'ammonium.  
 (2) 56,4 = chaleur de combinaison du sulfate de cuivre dissous  
 137,0 = constante thermique du cuivre.

chaleur de combinaison théorique de l'acide cyanhydrique n'est pas la même que celle trouvée par l'expérience, et à ce que l'acide cyanhydrique en se dissolvant dans l'eau se dissocie. Et, cette supposition paraît fondée, si l'on s'en rapporte aux expériences de Bussy et Gay-Lussac, relatives aux tensions de vapeur d'un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique (1). Dans leur remarquable travail sur cet sujet, ces savants ont été frappés de ce fait singulier, que les tensions observées pour les mélanges d'eau et d'acide cyanhydrique ne représentent en moyenne que les trois quarts environ de celle qui correspond à la somme des tensions des deux

liquides. La seule manière d'expliquer cette anomalie, c'est d'admettre que lorsque l'acide cyanhydrique se dissout dans l'eau, une partie de cet acide disparaît en se transformant en d'autres substances qui, eux, n'ont plus de tension de vapeur bien sensible. Par conséquent, la tension de vapeur d'un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique doit être, conformément à l'observation de Bussy et Buignet, moins forte que la somme des tensions de vapeur de l'acide cyanhydrique et de l'eau, chaque composé étant pris séparément.

Il résulte de là que la chaleur de combinaison de l'acide cyanhydrique dissous, obtenue par voie d'expérience, doit être, et en effet plus faible que la chaleur de combinaison déduite de

lorsqu'on veut aller plus loin, je crois utile, afin de mieux préciser les faits sur lesquels je me suis basé pour soutenir que l'acide cyanhydrique devait se dissocier en se dissolvant dans l'eau, de reproduire textuellement la partie du mémoire de Bussy et Buignet, relative aux tensions de vapeur des mélanges d'eau et d'acide cyanhydrique.

Pour déterminer, disent les auteurs, les tensions de vapeur par la méthode ordinaire, on a obtenu les résultats suivants :

| Température = 13°,25                |                      |
|-------------------------------------|----------------------|
| Acide cyanhydrique anhydre. . . . . | 472 <sup>mm</sup> .0 |
| Eau distillée . . . . .             | 11, 4                |
| Somme des tensions isolées. . . . . | 483, 4               |
| Mélange des deux liquides . . . . . | 364, 3               |
| Différence. . . . .                 | 119, 1               |

*Ann. de Phys. et de Ch.* 4<sup>e</sup> série, t. 3, 1864.

NOU. SÉR., T. XLIII, 1885. — SOC. CHIM.

« L'examen de ces résultats montre que lorsqu'on fait un mélange à poids égaux d'acide cyanhydrique et d'eau, l'affinité qui se développe entre les deux liquides fait perdre à la vapeur du mélange les 27 centièmes environ de la force élastique qu'elle devrait avoir à la température de  $13^{\circ},25$ . Lorsqu'on fait un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique anhydre, il se produit un abaissement de température qui varie avec les proportions d'eau et d'acide mises en expérience. Le maximum de froid correspond au mélange formé par trois équivalents d'eau pour un seul équivalent d'acide ( $\text{CyH} = 27$  grs et  $3\text{HO} = 27$  grs). Si avec les données qui précèdent, on cherche à construire la courbe qui représente dans leur continuité les abaissements de température correspondant aux divers mélanges, on remarque qu'elle offre, à l'endroit du maximum, un point très accusé, comme si ce maximum lui-même se trouvait lié à un changement brusque dans la constitution du mélange. »

« Cette singulière coïncidence de la contraction du volume et de l'abaissement de température, *sans changement d'état apparent*, est en opposition avec l'observation générale qui montre que toute contraction est accompagnée d'une élévation de température, de même que toute dilatation donne lieu à une production de froid. Il y a donc lieu de supposer que cette anomalie dépend d'une modification de l'état moléculaire de l'acide cyanhydrique. »

Mais quelle est donc cette modification moléculaire?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de se rappeler l'action de l'eau sur l'anhydride cyanhydrique. L'acide cyanhydrique absolument pur ne s'altère pas; mais, si on le dissout dans l'eau, il se décompose en partie, en formant d'abord un polymère, l'acide tricyanhydrique ( $\text{CAzH}$ )<sup>3</sup>, lequel se détruit à son tour en produisant des azulmines et de l'acide azulmique. Il résulte donc des faits que je viens d'exposer, que l'hypothèse que j'ai émise sur la dissociation de l'acide cyanhydrique dissout, paraît tellement probable que l'on serait presque porté à la considérer comme étant une réalité.

Si donc l'acide cyanhydrique se décompose partiellement au contact de l'eau, il n'y a plus rien d'étonnant que la chaleur de combinaison théorique ne s'accorde pas avec la donnée expérimentale, laquelle doit être nécessairement plus faible, attendu que la détermination calorimétrique de l'acide cyanhydrique ne

s'est portée que sur une partie seulement de cet acide, l'autre se trouvant dissociée. Mais ce n'est pas tout; si réellement le désaccord entre la théorie et l'expérience provient de la dissociation de l'acide cyanhydrique, on doit, peut-être, trouver un rapport entre la différence des chaleurs de formation théorique et expérimentale de cet acide et son coefficient de dissociation dans l'eau.

Pour déterminer ce rapport, il faut avant tout connaître le coefficient de dissociation de l'acide dissous, ce qui n'est pas bien difficile, grâce à la formule que j'ai proposée il y a quelque temps et que voici :

$$C = \alpha - \beta \frac{M}{\alpha} + x$$

dans laquelle :

$\alpha$  = calories de combinaison trouvées par la loi.

$\beta$  = calories de combinaison trouvées par expérience.

$M$  = poids moléculaire du sel.

$x$  = coefficient de dissociation du sel potassique correspondant.

En remplaçant les symboles par leur valeur numérique, l'on aura :

$$C = 19,9 - 13,9 \frac{27}{19,9} = 8,14$$

Ce nombre indique que sur une molécule d'acide cyanhydrique ( $CAzH = 27$ ) il y a 8,14 grammes de cet acide dissocié, ce qui représente 30,1 0/0 d'anhydride cyanhydrique décomposé. Par conséquent, la tension de vapeur d'un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique doit être de 30,1 0/0 plus faible que celle qui résulte de la somme des tensions de la vapeur d'eau et de l'anhydride cyanhydrique prises chacune séparément. Or, la tension de vapeur d'un pareil mélange a été trouvée, comme on vient de le voir, de 27 centièmes plus faible que la tension de vapeur théorique. Comme on le voit, la différence n'est pas bien grande, et cependant on peut obtenir encore une valeur plus voisine de la valeur théorique. En effet, si au lieu de prendre la tension de vapeur fournie par un mélange d'une partie d'anhydride cyanhydrique et 3 parties d'eau, on prend la tension de vapeur produite par un mélange d'une partie d'acide pour 4 parties d'eau, on trouve, au lieu de 27 centièmes, 28,2. Il est certain que ce dernier chiffre se rapprocherait encore davantage du chiffre théori-



que si l'on avait opéré sur des mélanges de plus en plus riches d'eau, puisque le coefficient de dissociation d'un composé est d'autant plus élevé que sa dissolution est plus étendue, résultat conforme non seulement à mes expériences (1) mais encore aux résultats obtenus par Bussy et Buignet et consignés dans le tableau suivant :

| Tension de vapeur du mélange exprimée<br>en millimètres de mercure.<br>Température 13-25 |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Acide cyanhydrique anhydre. . . . .                                                      | 472,0 |
| Eau distillée. . . . .                                                                   | 11,4  |
| 1 équiv. d'acide et équiv. d'eau . . . . .                                               | 386,8 |
| 1 équiv. d'acide et 1 $\frac{1}{2}$ équiv. d'eau. . . . .                                | 367,2 |
| 1 équiv. d'acide et 2 équiv. d'eau . . . . .                                             | 363,1 |
| 1 équiv. d'acide et 2 $\frac{1}{2}$ équiv. d'eau . . . . .                               | 358,2 |
| 1 équiv. d'acide et 3 équiv. d'eau. . . . .                                              | 354,3 |
| 1 équiv. d'acide et 3 $\frac{1}{2}$ équiv. d'eau . . . . .                               | 349,3 |
| 1 équiv. d'acide et 4 équiv. d'eau . . . . .                                             | 347,2 |

Si l'on considère maintenant que le cyanure de mercure, qui m'a servi comme point de départ dans le calcul du coefficient de dissociation de l'acide cyanhydrique, quoique relativement stable par rapport au cyanure de potassium, se décompose néanmoins sensiblement en se dissolvant dans l'eau ; si l'on considère d'autre part que la détermination de la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique dissous n'est pas exempte d'erreurs, on arrive nécessairement à cette conclusion : que la loi des constantes thermiques peut être considérée comme étant parfaitement exacte et que les quelques exceptions que l'on y rencontre sont dues à la dissociation qu'éprouvent la plupart des composés en se dissolvant dans l'eau.

Dans un *Mémoire* que j'ai présenté, il y a deux ans, à l'Académie des sciences (2) je terminais ainsi :

« Dans ce *Mémoire*, je n'ai fait qu'effleurer une question de la plus haute importance, à savoir la relation qui doit exister entre les calories de combinaison des sels solubles et leurs coefficients de dissociation. J'ai fait entrevoir tout le parti que l'on pouvait en tirer pour prédire non seulement si un sel, en se dissolvant dans l'eau, se dissociait ou non, mais encore comment on pouvait en quelque sorte en mesurer la dissociation. »

(1) *Journal de chimie et de pharmacie*, n° 2, Florence, 1881.

(2) *Comptes rendus*, du 4 septembre 1882.

Or, ce qui alors pouvait être considéré comme une supposition, hier, est devenu aujourd'hui une réalité. Et désormais, par l'emploi de ma formule on pourra arriver à déterminer le coefficient de dissociation de la plupart des composés dissous, aussi aisément que l'on prend le point de fusion d'un corps.

On m'avait fait observer que la loi des constantes thermiques trouvait en défaut lorsqu'il s'agissait de calculer les calories de combinaison des sels solubles formés par des acides faibles, l'on concluait que la loi était fautive. Et, chose remarquable, ce sont précisément ces exceptions mêmes que l'on m'avait signalées comme devant porter un coup fatal à la loi qui m'ont permis de donner à celle-ci un plus large développement.

Wurtz a dit (1) :

« Lorsqu'une idée théorique est juste, les exceptions qu'on constate d'abord s'évanouissent une à une, soit à la suite de nouvelles observations plus exactes que les anciennes, soit par une hypothèse plus correcte des faits.

Il arrive quelquefois que ces exceptions donnent lieu à des développements intéressants de la théorie et à une généralisation nouvelle.

C'est le cas pour la loi des constantes thermiques.

Sur les hydrates de sesquichlorure de chrome ;

par M. l'abbé GODEFROY.

#### PARTIE HISTORIQUE.

En 1844, M. E. Peligot a signalé (2) l'existence de deux hydrates de sesquichlorure de chrome. Le premier se présentait sous la forme de petits cristaux grenus hygrométriques ; il l'a séparé en évaporant dans le vide la solution aqueuse du sesquichlorure anhydre et lui a donné la formule  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$  ; il a obtenu le second, en évaporant dans le vide, le résultat de l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le chromate de plomb, et lui a assigné la composition suivante  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$ . Quelques mois plus tard (3) il a identifié les deux corps précédemment signalés ; puis, remarquant que l'azotate d'argent en précipitait qu'incomplètement le chlore, à froid, il a admis l'existence du chloroxyde  $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{Cl}^3$  et a donné au sel vert obtenu,

(1) La Théorie atomique.

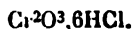
(2) Comptes rendus, t. 19, p. 738.

(3) Comptes rendus, t. 20, p. 1191 ; t. 21, p. 74.

soit par la dissolution du chlorure violet dans l'eau, soit par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le chlorure de plomb, la formule de constitution suivante



Vers la même époque, M. H. Lœvel (1) n'admit l'existence du chlorure de chrome hydraté, ni du chloroxyde : suite le corps signalé par M. Peligot serait le chlorhydrate du chloroxyde de chrome



Enfin MM. Moberg et Peligot (2) en étudiant l'action du chlore sur ces sels admirent l'existence d'un certain nombre d'oxychlorures.

Depuis lors, aucun travail important n'ayant été publié sur la nature des hydrates de sesquichlorure de chrome, une certaine confusion règne encore sur cette partie de la chimie, d'autant plus que ces corps ne sont pas stables en présence de l'eau et se transforment, au moins partiellement, en chlorures.

En signalant, il y a plus d'un an à la Société chimique l'existence du chlorure de chrome sur un mélange de dichromate de K et de chlorure de K (3), j'ai indiqué la formation d'hydrates de sesquichlorure de chrome. L'étude de ces corps ayant été complétée récemment, sous des conditions climatologiques favorables, j'ai pu réaliser des hydrates bien définis.

#### PRÉPARATION DES HYDRATES DE SESQUICHLORURE DE CHROME

On procède comme pour la préparation des chlorures de chrome et de K (4). On introduit dans 700 grammes de chlorure de K 300 grammes de dichromate de K finement pulvérisé; on passe du chlore jusqu'à ce que le liquide fume abondamment; on filtre à la trompe sur du coton de verre — la liqueur filtrée est soumise à la distillation jusqu'à ce qu'elle se sépare en deux couches, l'une supérieure jaunâtre formée d'un mélange d'huiles organiques, l'autre inférieure verte, contenant le chlorure en dissolution dans son eau de cristallisation;

(1) *Comptes rendus*, t. 20, p. 1192.

(2) *Comptes rendus*, t. 21, p. 71 et suiv.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. 40, n° 5, p. 170.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. 42, n° 4-5, p. 194.

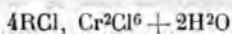
refroidissement, la couche verte se prend en une masse cristalline qu'on égoutte et qu'on dessèche sur de la porcelaine détrempée.

Les cristaux obtenus sont imprégnés de liquides organiques, les purifie par une seconde cristallisation, en ayant soin de employer pour les dissoudre que la plus petite quantité d'eau possible. On obtient ainsi l'hydrate à 12 molécules d'eau,  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$ .

La solution saturée du sel précédent, maintenue dans le vide à une température moindre que  $+6^\circ$  laisse déposer l'hydrate à 20 molécules d'eau  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 20\text{H}^2\text{O}$  sous la forme de magnifiques aiguilles vertes.

Enfin, en broyant les cristaux à 12 molécules d'eau, et en maintenant dans le vide sec jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus de poids, on obtient une poudre vert pâle contenant 8 molécules d'eau  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$ .

Les corps ainsi préparés renferment bien le chrome à l'état de sesquichlorure. Pour les préparer, en effet, on évite l'action décomposante de l'eau et par conséquent la formation d'oxychlorures; d'ailleurs les sels obtenus, mis en contact avec les chlorures alcalins, dans les conditions que j'ai déjà indiquées (1), donnent naissance aux chlorures doubles cristallisés de la forme générale



qui ne pouvaient se former, soit avec les oxychlorures, soit avec le chlorhydrate de sesquioxyde de M. Lœwel.

#### PROPRIÉTÉS DES HYDRATES DE SESQUICHLORURE DE CHROME.

Le sesquichlorure  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 20\text{H}^2\text{O}$  est un magnifique corps cristallisé en aiguilles brillantes d'un beau vert, pouvant atteindre 0,03 et dont voici les éléments cristallographiques :

prisme triclinique de  $147^\circ 46'$

$mg = 127^\circ 17'$ ;  $pm = 112^\circ 12'$ ;  $pt = 100^\circ 58'$ .

Ces cristaux sont quelquefois groupés en masses mamelonnées. Ce sel est extrêmement hygrométrique : dès que la température s'élève au-dessus de  $6$  à  $7^\circ$ , il fond lentement dans son eau de cristallisation.

Les cristaux maintenus dans une cloche contenant de l'acide

1) Bulletin de la Société chimique, t. 43, n° 4-5, p. 195.

# CHLORURE DE SESQUICHLORURE DE CHLORURE

Le chlorure de sesquichlorure de chlorure est un solide blanc, cristallin, qui se transforme en un liquide incolore à la température ordinaire. Il est soluble dans l'eau et se transforme en un solide blanc à la température ordinaire.

|                    |       |
|--------------------|-------|
| Point de fusion    | 22.73 |
| Point d'ébullition | 47.10 |
| Densité            | 8.17  |

Le chlorure de sesquichlorure de chlorure est un solide blanc, cristallin, qui se transforme en un liquide incolore à la température ordinaire. Il est soluble dans l'eau et se transforme en un solide blanc à la température ordinaire. La transformation est irréversible et se produit à la température ordinaire.

|                    |       |
|--------------------|-------|
| Point de fusion    | 22.73 |
| Point d'ébullition | 47.10 |
| Densité            | 8.17  |

Le chlorure de sesquichlorure de chlorure est un solide blanc, cristallin, qui se transforme en un liquide incolore à la température ordinaire. Il est soluble dans l'eau et se transforme en un solide blanc à la température ordinaire.

|                    |       |
|--------------------|-------|
| Point de fusion    | 22.73 |
| Point d'ébullition | 47.10 |
| Densité            | 8.17  |

Le chlorure de sesquichlorure de chlorure est un solide blanc, cristallin, qui se transforme en un liquide incolore à la température ordinaire. Il est soluble dans l'eau et se transforme en un solide blanc à la température ordinaire.

## CHLORURE DE SESQUICHLORURE DE CHLORURE

Le chlorure de sesquichlorure de chlorure est un solide blanc, cristallin, qui se transforme en un liquide incolore à la température ordinaire. Il est soluble dans l'eau et se transforme en un solide blanc à la température ordinaire. La transformation est irréversible et se produit à la température ordinaire.

lorsque la quantité d'acide libre avait atteint une certaine.

Au but de vérifier l'hypothèse précédente, j'ai dissous du chlorure de chrome dans des solutions titrées d'acide trique, j'ai soumis ces solutions à l'ébullition, puis je les ai laissées à la lueur d'un bec de gaz : toutes celles qui contenaient de 3 0/0 d'acide libre étaient restées d'un beau vert :

contraire qui contenaient moins de 3 0/0 d'acide libre se sont transformées ; et cela d'autant plus complètement qu'elles étaient moins acidulées ; j'en ai tiré la conclusion suivante :

*La transformation du sesquichlorure de chrome en oxychlorure par l'action de l'eau, s'arrête lorsque la quantité d'acide trique libre contenue dans la liqueur est de 2,5 0/0*

**Appareil de laboratoire pour la production continue des gaz : par M. Gaston TISSANDIER**

Nous avons construit dans notre atelier aérostatique d'Au-grand un appareil à gaz hydrogène qui nous a servi, à plusieurs reprises, à gonfler en quelques heures l'aérostat électrique que nous avons expérimenté mon frère et moi, et qui mesure 60 mètres.

Cet appareil a donné de si bons résultats au point de vue de la production du gaz et de la continuité de la réaction, que nous avons l'idée d'en faire construire un modèle en petit pour les laboratoires.

Cet appareil est très souvent dans les laboratoires du gaz hydrogène pour les analyses qualitatives ou quantitatives et

l'appareil de Deville, où un robinet, adapté au tube de dégagement du générateur formé d'un grand flacon à tubulures, permet de refouler par la pression le liquide actif dans un vase communicant. On se sert souvent encore de deux vases de verre sphériques, communiquant entre eux à leur partie inférieure, à l'aide d'un tube de caoutchouc. Le premier vase contient le corps solide à dissoudre, le second le liquide actif; en abaissant ou en levant le réservoir contenant ce liquide, on fait entrer ou sortir



Nouvel appareil de laboratoire pour la production continue du gaz.  
(D'après la Nature.)

l'eau acide du premier vase, et on obtient à volonté la production du gaz.

Ces appareils offrent un inconvénient : quand la réaction est ralentie, on ajoute dans le liquide l'acide qui la produit; mais cet acide est introduit dans une solution de plus en plus concentrée

ainsi de moins en moins bien. En outre, pour retirer le il faut interrompre la production et démonter tout l'appareil.

Il n'y a plus aucun de ces inconvénients et de ces ennuis avec l'appareil que représente la figure ci-contre, montrant le tel que nous l'avons expérimenté pour la production en gaz hydrogène. L'appareil consiste en une grande éprouvette de 0<sup>m</sup>,60 de hauteur, munie de trois tubulures; ce té confectionné sur notre croquis par MM. Appert frères, cants de verre bien connus. L'éprouvette remplie de tourn-zinc est fermée, à sa partie supérieure, par une membrane perméable, telle que de la soie enduite de vernis à ballon. Ce réservoir renferme le liquide formé d'acide sulfurique le 7 ou 8 fois son volume d'eau. Quand on veut produire on ouvre le robinet R. Le liquide descend dans le tube A et se la grande éprouvette de bas en haut; en contact avec le zinc, il transforme ce métal en sulfate de zinc qui se et l'hydrogène produit se dégage à la partie supérieure du tube D. Quand le liquide est arrivé à moitié de hauteur de l'éprouvette, il s'échappe par la tubulure médiane adaptée au tube B, marqué par une lettre T, sur notre figure, et s'écoule au dehors. Ce tube en U forme un siphon de déversement qui permet le liquide de s'écouler, mais qui ne donne pas d'accès au gaz. Au moment où le zinc se dissout, il est remplacé par la portion de zinc réservée contenue dans la partie supérieure du vase.

Avec cet appareil à écoulement constant, dans lequel les résidus se trouvent éliminés au fur et à mesure qu'ils se produisent, la production de gaz dans lequel le liquide actif est sans cesse renouvelé, la production du gaz est très rapide. Nous avons pu gonfler des pe- sons de baudruche de 40 litres en 20 minutes. La production de gaz est, en outre, facilement réglée par le robinet R; il suffit de l'ouvrir plus ou moins pour activer ou ralentir la production. Quand l'opération est terminée, on ferme le robinet, et on passe un courant d'eau tiède à travers l'appareil, afin de laver le sulfate de zinc qui pourrait y cristalliser. Il faut employer de l'eau tiède pour ce lavage, parce que le vase de verre, par la réaction, se casserait sous l'action de l'eau froide.

Cet appareil peut être employé aussi avantageusement pour la production de l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfure de fer et



de l'acide chlorhydrique, ou pour celle de l'acide carbonique par la craie et l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

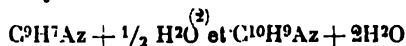
Notre figure montre le mode de montage de l'appareil. Les tubes de dégagement du gaz, de sortie et d'entrée du liquide, sont directement adaptés aux tubulures par des bouts de tube en caoutchouc, solidement ligaturés. Le tube d'entrée du liquide A, qui est assez élevé, doit être maintenu à l'aide d'un fil de fer fixé à l'éprouvette, comme cela est représenté en G. Après sa sortie du générateur, le gaz doit être lavé et séché, comme cela a lieu avec les autres appareils de production.

**Contribution à l'étude des alcaloïdes (suite),**  
par M. GECHSNER DE CONINCK.

III. ALCALOÏDES QUINOLÉIQUES. — J'ai déjà montré (1) que les chloroplatinates de ces alcaloïdes résistent à l'action même prolongée de l'eau bouillante, et qu'ils ne subissent certaines modifications qu'en présence d'un excès de base libre.

Greville Williams a polymérisé les alcaloïdes quinoléiques au moyen du sodium.

Selon Hoogewerff et van Dorp, la quinoléine et la lépidine peuvent former des hydrates instables.



Je pense qu'il y a là un phénomène de dissolution pur et simple comme pour les alcaloïdes pyridiques (voir plus haut).

J'ai essayé l'action du sulfure de carbone sur la quinoléine; si l'on mélange 1 volume de quinoléine pure avec 2 volumes de sulfure de carbone pur, on n'observe pas la moindre réaction, et les deux liquides se mêlent simplement. Au bout de 2 à 3 jours, on voit se déposer le long des parois quelques cristaux transparents, gros comme la tête d'une épingle, puis la réaction semble s'arrêter, et il ne se forme plus rien. Le rendement est encore plus faible qu'avec la pyridine.

IV. CUCUTINE. — J'ai étudié ensuite la cicutine, c'est-à-dire, l'hexahydrure d'orthopropylpyridine.

*Action du sodium.* (Voir X.)

*Action du sulfure de carbone.* — On mélange peu à peu 1 volume de cicutine et 2 volumes de sulfure de carbone pur : réac-

(1) Bull. t. 40, 1883, p. 271 à 276.

(2) La composition peut devenir à la longue :  $C^9H^7Az + 2H_2O$  ainsi que je l'ai vérifié sur la quinoléine dérivée de la brucine.

tion extrêmement vive, ébullition de la masse, et formation d'un liquide épais, jaune brun, d'une odeur désagréable, devenant visqueux, puis se solidifiant à la longue. Dans cette réaction, je n'ai pas constaté de dégagement d'hydrogène sulfuré.

*Action de l'eau bouillante sur le chloroplatinate de cicutine.*— Trois expériences ont été faites avec le chloroplatinate de cicutine commerciale (mélange de cicutine et de méthylcicutine); je me suis placé dans les conditions de la réaction d'Anderson; le chloroplatinate n'est pas altéré par l'évaporation lente ou par une ébullition tranquille et peu prolongée de sa solution aqueuse, mais il est complètement décomposé par une ébullition plus longue ou plus vivement menée, et je n'ai pas observé une réduction de platine pendant l'opération.

Trois expériences ont été faites avec le chloroplatinate de cicutine pure. J'ai observé les conditions déjà indiquées, et j'ai eu soin surtout de bien laver le chloroplatinate et de le débarrasser, autant que possible, d'un excès de chlorure de platine. En présence d'une très grande quantité d'eau, et si l'ébullition est modérée, même au bout d'une heure et demie, il n'y a pas trace sensible de décomposition.

Si on laisse reposer la liqueur quelque temps, on voit cependant sur les bords un dépôt brunâtre visqueux, signe évident d'altération. J'ai alors rajouté de l'eau, et fait bouillir de nouveau pendant une heure et demie environ. Des paillettes noires n'ont pas tardé à apparaître au sein de la liqueur, elles venaient se coller contre le fond ou contre les parois de la fiole, et ne s'en détachaient plus. Les parois, surtout vers le col, étaient également recouvertes par endroits d'un enduit noirâtre; on aurait dit du noir de fumée.

La liqueur, étant réduite au quart, l'ébullition a été arrêtée; le liquide a été évaporé doucement au bain-marie. A siccité, j'ai trouvé une masse noirâtre et quelques cristaux orangés du chloroplatinate inaltéré.

La fiole a été lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, on l'a cassée, et on a détaché les paillettes noires dont je viens de parler. Vues au microscope, et à la loupe, elles présentaient l'aspect d'une masse poreuse enduite d'une matière organique, carbonisée. Quelques-unes d'entre elles ont été placées sur un couteau de platine, et portées avec précaution au-dessus de la flamme chaude d'un bec de Bunsen. La masse solide s'est bour-

soufflée d'abord, a brûlé avec une flamme éclairante fuligineuse, puis on a vu le résidu de carbone devenir incandescent et disparaître entièrement (comme dans la dernière phase de la calcination d'un chloroplatinate); enfin, il est resté sur la lame de l'éponge de platine. Cette expérience, répétée trois fois, a fourni les trois fois un résultat identique. J'ai pesé dans la troisième expérience le chloroplatinate (il y en avait 3<sup>gr</sup>,5) et l'éponge de platine; j'ai trouvé pour cette dernière : 0<sup>gr</sup>,2 environ (en réalité, le poids était un peu plus faible.)

Le chloroplatinate de cicutine semble donc présenter une exception remarquable, mais on peut se demander si cette exception n'est pas plutôt apparente que réelle.

Je rappelle d'abord que j'ai retrouvé des cristaux inaltérés (voyez un peu plus haut); ensuite, le fait de la décomposition de ce sel en présence de  $\text{PtCl}_4$  est chose connue (1); dès qu'on chauffe la solution aqueuse du chloroplatinate de cicutine, l'odeur de la base devient perceptible; à l'ébullition, elle est très nette.

Il y a donc décomposition partielle, par suite, mise en liberté progressive d'une certaine quantité de  $\text{PtCl}_4$ , et les conditions connues de la décomposition du chloroplatinate de cicutine se trouvent ainsi réalisées.

Quoi qu'il en soit de cette explication, un fait certain demeure, c'est que dans la réaction de l'eau bouillante sur le chloroplatinate de cicutine, *on n'observe pas les deux phases de la réaction d'Anderson.*

D'ailleurs, l'ébullition des solutions aqueuses des chloroplatinates pyridiques est toujours accompagnée d'une décomposition partielle (à en juger d'après l'odeur de la base qui est très marquée à l'ébullition); les expériences sont donc parfaitement comparables.

On voit enfin que le chloroplatinate de cicutine pure ne se comporte pas comme celui de cicutine commerciale. Peut-être, la réaction qui vient d'être étudiée, pourra-t-elle servir à reconnaître la présence de la méthylcicutine. (Voir à ce sujet X.) J'ai fait une autre observation, au cours de mes recherches; lorsqu'on dissout dans l'eau, le chloroplatinate de la cicutine commerciale, on voit une huile rouge se séparer; elle ne se dissout qu'avec l'aide d'une douce chaleur, et devient visqueuse par le refroidissement; je n'ai pas remarqué qu'elle se solidifiât. Dans

(1) *Dictionnaire de chimie*, t. 1, 2<sup>e</sup> partie, p. 967.

les mêmes conditions, le chloroplatinate de cicutine pure se dissout intégralement dans l'eau, ou dans l'alcool, et, dans trois expériences consécutives, je n'ai jamais vu d'huile se séparer.

V. NICOTINE. Le sulfure de carbone ne réagit pas sur la nicotine; les deux composés sont miscibles en toute proportion; au moment du mélange, on n'observe aucune élévation de température. C'est à peine si, au bout de quinze jours, on observe que la liqueur est devenue un peu plus épaisse.

L'eau bouillante paraît sans action sur le chloroplatinate de nicotine.

Je n'ai pas essayé l'action de l'acide nitreux, mais j'ai comparé l'action de l'oxyde mercurique sur la nicotine et sur deux alcaloïdes pyridiques, la  $\beta$ -lutidine (de la brucine) et l' $\alpha$ -collidine (de la cinchonine).

La nicotine est oxydée par l'oxyde rouge de mercure, comme l'a montré M. Etard, (voyez plus loin), oxydation qui est évidemment due à la constitution particulière de la nicotine. Cet alcaloïde étant un hydrure dipyridique, il est permis de supposer que c'est l'hydrogène d'addition qui est enlevé par l'oxygène du composé mercurique. S'il en est ainsi, les alcaloïdes pyridiques doivent présenter une beaucoup plus grande résistance au même agent oxydant, ou ne pas être attaqué par lui.

1<sup>re</sup> EXPÉRIENCE : 10 grammes de  $\beta$ -lutidine, bouillant à 166-168°, ont été portés à l'ébullition, puis on y a projeté par petites portions de l'oxyde rouge de mercure desséché; il n'y a eu aucune réduction.

2<sup>e</sup> EXPÉRIENCE : 10 grammes d' $\alpha$ -collidine, bouillant entre 177 et 179° ont été traités de la même manière, le résultat a aussi été négatif.

VI. CONCLUSIONS. De ces expériences, on peut tirer déjà certaines déductions, et il est permis, semble-t-il, de poser les conclusions suivantes :

ALCALOÏDES PYRIDIQUES : Ces composés présentent un ensemble de caractères que l'on peut résumer ainsi :

1° Ils se polymérisent, sous l'influence du sodium, en donnant des *dipyridines*  $C_8H^{2n-10}Az^2$  et des *dipyridyles*  $C_8H^{2n-12}Az^2$ .

2° Leurs chloroplatinates sont décomposés par l'eau bouillante; la réaction se passe en deux phases, dans la première : formation du *sel double*; dans la seconde, production du *sel modifié*. Ces

sels se forment avec des vitesses inégales suivant que l'on a affaire à telle ou telle série de bases pyridiques.

3° Ils se combinent directement aux iodures alcooliques, l'iodure d'ammonium pyridique ne se formant pas avec la même vitesse pour chaque série.

4° Distillés avec la potasse, en présence d'une petite quantité d'eau, ces iodures d'ammonium fournissent des dihydrures (M. Hofmann) et des matières colorantes.

Ces dihydrures sont des composés très instables, doués de propriétés réductrices énergiques ; on ne peut en général préparer leurs chloraurates ; leurs chloroplatinates subissent très rapidement la modification totale, ils sont même parfois décomposés entièrement par l'eau bouillante ou par l'eau froide dans certains cas. *Le sel double ne se forme pas.*

4° Dans des conditions très spéciales et difficiles à réaliser, ils fixent directement deux atomes d'hydrogène, pour donner naissance à ces mêmes dihydrures.

5° Sous l'influence de l'alcool et du sodium, ils fixent directement 6 atomes d'hydrogène. Ainsi peuvent être produits les alcaloïdes volatils ou leurs isomères *directs* (1).

6° Ils ne paraissent pas se combiner à froid avec le sulfure de carbone, ou ils s'y combinent avec une lenteur extrême.

7° La réaction de l'acide azoteux ou de l'hypoazotide ne semble pas les transformer en dérivés de substitution.

8° Ils dissolvent progressivement une proportion d'humidité telle que leur composition présente celle de divers hydrates ; ils perdent cette eau à une température voisine de 100°, c'est-à-dire sensiblement au-dessous de leurs points d'ébullition, ou par l'addition d'une lessive alcaline concentrée ; la pyridine seule donne un hydrate véritable,  $C^5H^5Az + 3H^2O$ .

9° Ils ne paraissent pas attirer l'acide carbonique de l'air, mais s'oxydent à l'air en bruisseant.

ALCALOÏDES VOLATILS PROPREMENT DITS OU HEXAHYDRURES PYRIDIQUES. Ces composés ne paraissent pas être polymérisés par le sodium, quelques-uns fournissent des composés sodés qui sont détruits par l'eau avec régénération de la base primitive.

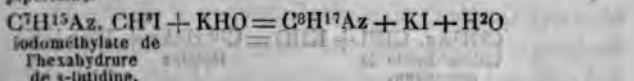
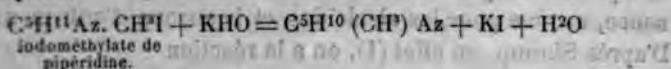
2° Leurs chloroplatinates ne subissent pas la réaction d'Ander-

(1) J'entends par isomères *directs* ceux qui résultent de la fixation directe de l'hydrogène sur l'alcaloïde pyridique.

son; les uns restent inaltérés, d'autres (chloroplatinate de *nicotine*) sont totalement décomposés.

3° Ils se combinent directement aussi aux iodures alcooliques, mais l'iodeure d'ammonium formé, distillé avec la potasse, ne fournit pas de dihydrures; ce sont les homologues supérieurs qui prennent naissance.

*Exemples.*



Sous ce rapport, il y a donc analogie évidente entre les alcaloïdes volatils et d'autres amines.

4° Ils ne paraissent pas fixer d'hydrogène directement.

5° Ils se combinent à froid au sulfure de carbone.

6° L'acide azoteux, ou l'hypoazotide, les transforment en dérivés substitués (*nitrosopipéridine*, *azoconhydrine*); réaction qui peut s'expliquer d'une manière rationnelle, en admettant que l'hydrogène d'addition est le premier attaqué. Il serait donc possible qu'il y eût dans les alcaloïdes volatils 6 atomes d'hydrogène doués d'une fonction spéciale.

7° Ils sont hygroscopiques, mais on n'a pas observé qu'ils fussent transformés à l'air en hydrates même instables.

8° Ils attirent en général l'acide carbonique de l'air.

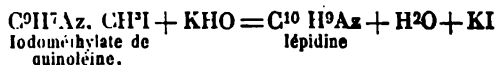
**NICOTINE.** La nicotine mérite une mention spéciale; son indifférence vis-à-vis du sulfure de carbone peut tenir à sa structure plus complexe, comme je l'ai déjà fait remarquer. Elle renferme, en effet, un *noyau dipyridique* et constitue soit l'hexahydrure d'un dipyridyle encore inconnu, soit un tétrahydrure d'isodipyridine, d'après les importantes recherches de MM. Cahours et Etard. En tous cas, la réaction de l'oxyde mercurique montre qu'une partie de son hydrogène est oxydée, et se sépare à l'état d'eau, lorsque l'autre partie n'est nullement attaquée.

Je crois donc qu'il y a lieu d'admettre pour cet alcaloïde, ce que j'ai supposé vrai tout à l'heure pour les autres alcaloïdes volatils.

**ALCALOÏDES QUINOLÉIQUES.** 1° Ils sont polymérisés par le sodium avec formation de *diquinoléines* et de *diquinoléyles* (différant du véritable dimère par 2 atomes d'hydrogène en moins).

2° Leurs chloroplatinates ne subissent pas la réaction d'Anderson ; ces sels ne sont modifiés que dans des conditions très spéciales.

3° Ils se combinent aussi directement avec les iodures alcooliques ; la potasse caustique décompose les iodures d'ammonium ainsi formés avec production de matières colorantes ; il ne se fait pas de dihydrures ; mais l'homologue supérieur prend naissance, comme pour les alcaloïdes et beaucoup d'autres amines. D'après Skraup, en effet (1), on a la réaction



4° Ils fixent l'hydrogène directement.

5° Ils ne paraissent pas se combiner à froid au sulfure de carbone.

6° L'humidité agit sur eux comme sur les alcaloïdes pyridiques.

7° Ils n'attirent pas l'acide carbonique de l'air, mais s'oxydent à l'air en brunissant.

VII. REMARQUES ADDITIONNELLES. J'ai dit dans un mémoire présenté à la Société chimique (2) au mois de juillet dernier que le résidu de la distillation avec l'hydrate de potassium de l'iodométhylate de  $\beta$ -lutidine, « consistait en une masse résineuse » épaisse, renfermant sans doute une matière oxygénée.

Je n'avais pas alors réussi à l'isoler. D'autres essais m'ont donné des résultats assez satisfaisants.

J'ai été tout d'abord frappé de la ressemblance qui existe entre certaines propriétés de cette résine et celles d'une matière également résineuse qui se forme lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée, les solutions éthérées alcooliques d'une couleur dérivée de l'iodométhylate de  $\beta$ -lutidine, et récemment décrite. Je n'ai pu — on le comprendra sans peine — poursuivre bien loin cette comparaison, car la résine en question ne constitue, pas plus que les autres résines prenant naissance dans les mêmes conditions, un composé chimique bien défini.

Le résidu de la distillation avec la potasse d'un iodure d'ammonium pyridique est complexe ; il paraît renfermer un mélange

(1) *Monatshefte f. chem.* t. 1, p. 318, n° d'avril 1880.

(2) *Bull.*, t. 42, p. 119.

que j'ai eu l'occasion de faire pendant les vacances et plus  
ment : la solution éthérée de la couleur dérivée de l'iodométhylate de  
line (de la brucine) a été laissée au contact de l'air pendant  
is de juillet, d'août, de septembre. Comme je l'ai déjà fait  
mer, cette résine s'est épaissie jusqu'à devenir *visqueuse et*  
*solide*. Mais, en outre, des expériences instituées tous les  
jours, ont montré que sa solubilité dans l'éther et dans les  
its alcools allait toujours en diminuant. Au mois d'octo-  
e était devenue nulle. L'action oxydante progressive de  
done mise hors de doute par cette série d'expériences.  
is d'ailleurs remarqué, lors de mes premières recherches  
sujet, une diminution assez notable de la solubilité de cette  
dans les différents solvants employés, au bout de 15 et  
es d'exposition à l'air. de des conditions dans lesquelles les alcaloïdes pyridi-  
thissent différents degrés de polymérisation, et, cette der-  
bservation, que je viens de relater, m'ont confirmé dans  
inion première (*loc. citato*, voy. notamment les pages 119  
leurs, les faits si intéressants publiés par M. Etard s'ajou-  
eux que je viens de faire connaître. Ce savant (1), en oxy-  
nicoline maintenue à 240° au moyen de l'oxyde de mer-  
observé que l'alcaloïde devenait épais. Le produit final  
action est un composé quaternaire, en  $(C^{10}H^9Az^3O^2)$  dont  
ation ne peut s'expliquer que par une condensation molé-  
et une oxydation simultanées. réaction du même ordre peut évidemment se passer dans



dégage lorsqu'on chauffe doucement les iodométhylates et les iodéthylates des bases pyridiques avec une petite quantité d'hydrate de potassium. J'avais remarqué cette odeur en étudiant la décomposition par la potasse des iodométhylates et des iodéthylates des bases pyridiques dérivées de la cinchonine et de la brucine (1). Je l'ai remarquée dernièrement encore en préparant certaines matières colorantes dérivées de ces mêmes bases (2) et de deux bases du goudron de houille, l' $\alpha$ -picoline et la  $\gamma$ -lutidine.

M. Hofmann (3), le premier, avait observé cette particularité, dans son importante étude sur les dihydrures dérivés de l'iodométhylate de l'iodéthylate, de l'iodamylate de pyridine : très marquée pour l'iodométhylate et l'iodéthylate d' $\alpha$ -picoline, cette odeur, *sui generis* est encore facilement reconnaissable pour les combinaisons analogues de la  $\beta$  et de la  $\gamma$ -lutidines, quoiqu'elle m'ait paru déjà un peu moins pénétrante pour ces deux derniers alcaloïdes. L'iodométhylate et l'iodéthylate d' $\alpha$  et de  $\beta$ -collidines étant distillés avec l'hydrate de potassium, laissent dégager une odeur sensiblement différente, mais non moins facile à distinguer. Dans les mêmes conditions, l'iodallylate de pyridine (préparé dans un grand état de pureté au laboratoire de la faculté par M. Béhal,) laisse dégager une odeur fade, puis à une température plus élevée, l'odeur âcre et pénétrante des dihydrures pyridiques. Ce composé est rapidement résinifié à chaud par une lessive de potasse ou de soude. Mais cette décomposition est accompagnée de la formation d'une couleur rouge. On peut mettre cette réaction en évidence, en ajoutant un peu d'eau et projetant le tout dans un verre à pied rempli d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le rouge Bordeaux ainsi formé ne tarde pas à virer au rouge sale.

Je crois que la réaction signalée par M. Hofmann (odeur âcre et piquante) peut servir à une personne déjà exercée, à reconnaître la présence de petites quantités d'alcaloïdes pyridiques, mais je pense aussi que les réactions colorées qui se produisent dans les mêmes conditions ne seront pas moins utiles dans cette recherche délicate.

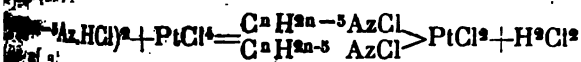
Je rappelle que la distillation d'un iodure d'ammonium pyridique avec la potasse, et, en présence d'une petite quantité d'eau, donne en général naissance à un rouge Bordeaux, ou à un rouge

(1) Thèse inaugurale, Paris, 1882, p. 72 et 73.

(2) Bull., t. 42, p. 118 et suiv.

(3) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 14, 1881, p. 1497.

pyridique (2 molécules) en moins, et cet acide est obtenu par la réaction de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique sur le chlore du chlorure de platine.



Plusieurs expériences avec les sels modifiés de pyridine; ces sels ont été traités à froid d'abord, puis par des solutions concentrées d'acide chlorhydrique. Dans une autre série d'essais, j'ai fait passer un courant de chlorhydrique dans de l'eau tenant en suspension une série de sels modifiés.

La stabilité de ces composés si particuliers est très remarquable; dans aucun cas, l'action des réactifs employés n'a pu leur faire subir une modification appréciable. On voit donc, une fois de plus, qu'ils se prêtent admirablement bien à l'analyse qualitative des alcaloïdes pyridiques. Malheureusement leur constitution véritable n'est pas près d'être connue.

J'ai voulu voir si les alcaloïdes se comporteraient de la même manière que les bases pyridiques vis-à-vis du sodium, et j'ai étudié l'action de ce métal sur la pipéridine, la cicutine, la piperidine. Voici le résumé de ces quelques expériences :

La piperidine ne paraît être polymérisée par le sodium ni à froid ni à chaud; les proportions employées étaient de 4 grammes de piperidine pour 20 grammes de la base pure.

pyridiques purs) mais peu à peu la base s'épaissit, il se forme une couche solide et une couche visqueuse. Au bout de quelques jours, tout est pris en une masse cristalline. On reprend par l'éther anhydre, et on laisse reposer 24 heures ; on filtre et on évapore l'éther qui a dissous une petite quantité de base. Il reste sur le filtre une masse jaunâtre, très soluble dans l'eau. La solution concentrée au bain-marie, laisse déposer par refroidissement une substance cristalline jaunâtre, *non déliquescante*, brûlant et se charbonnant sur la lame de platine, en laissant un résidu de soude. *Ce dérivé sodé résiste donc à l'action de l'eau ; on verra tout à l'heure pourquoi j'insiste sur ce point.*

3° 10 grammes de cicutine pure (échantillon de la maison Kahlbaum, enfermé en tubes scellés, et bouillant de 167 à 171°) sont additionnés de 2 grammes de sodium. Tout se passe comme je l'ai décrit d'abord. Au bout de quelques jours, la masse est devenue solide, et présente une apparence nettement cristalline. Le ballon contenant le mélange est bouché avec soin, et abandonné dans l'obscurité pendant quelque temps. On traite alors par l'eau avec précaution : — le sodium a disparu, car l'eau ne détermine aucune réaction, mais on voit une couche liquide brunâtre venir surnager le liquide. Cette couche est décantée, desséchée rapidement sur  $\text{CaCl}_2$ , puis rectifiée ; tout passe entre 167° et 170° ; c'est donc de la cicutine qui a été régénérée, *et le composé sodé n'a pas résisté à l'action de l'eau.*

Une deuxième expérience faite dans les mêmes conditions et avec la même base, a fourni exactement les mêmes résultats.

Je n'ai cité ces expériences que parce qu'il faut y voir peut-être un moyen de distinguer la cicutine pure d'avec le mélange de cicutine et de méthylcicutine. Si cette réaction est en effet différentielle, je ferai observer qu'elle fournit des résultats plus nets que la réaction de l'eau bouillante. (Voir IV).

4° On ajoute 4 grammes à 4<sup>gr</sup>,5, de sodium en fragments à 20 grammes de nicotine assez pure. Pas d'action immédiate ; la base devient visqueuse, en même temps une belle coloration rouge grenat se développe. Au bout de plusieurs semaines, il s'est formé une couche solide, légèrement jaunâtre, occupant tout le fond de la fiole ; au-dessus se trouve une couche visqueuse rouge. On traite par l'eau : une couche liquide vient surnager ; décantée et desséchée sur le chlorure de calcium, elle présente les principaux caractères de la nicotine, avec cette différence toute fon-



sur la rive gauche d'Amei-Darja). Voici les données de l'analyse de la terre desséchée à 100° :

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| La partie qui se dissout dans l'eau.....                                     | 27,89 0/0 |
| La partie qui se dissout dans l'acide chlorhydrique.                         | 17,14 0/0 |
| La partie qui ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'acide chlorhydrique..... | 48,42 0/0 |
| L'acide carbonique.....                                                      | 5,73 0/0  |
| En total.....                                                                | 99,18 0/0 |

La partie de la terre se dissolvant dans l'eau est composée des sels suivants :

|                           |       |                                    |
|---------------------------|-------|------------------------------------|
| Nitrate de potassium..... | 5,52  | } En total,<br>les azotates. 10,61 |
| Nitrate de sodium.....    | 4,05  |                                    |
| Nitrate de magnésium..... | 1,04  |                                    |
| Chlorure de sodium.....   | 12,90 |                                    |
| Sulfate de calcium.....   | 3,25  |                                    |
| Sulfate de magnésium..... | 0,66  |                                    |

Cette terre, comme on le voit, est bien assez riche pour l'exploitation du nitre; seulement elle renferme, outre le nitrate de potassium, aussi du nitrate de sodium.

MM. *Menchoutkine* et *Konovaloff* parlent de la décomposition des éthers de l'alcool amylique tertiaire sous l'influence des corps en forme de poudre.

SÉANCE DU 4/16 OCTOBRE 1884.

M. *Menchoutkine* parle, au nom de M. *Schalféeff*, sur les volumes spécifiques que possèdent le chlore, le brome et l'iode lorsqu'ils entrent dans les molécules contenant du carbone. L'auteur pose les conclusions suivantes :

1° Les volumes spécifiques des haloïdes sont les multiples du nombre trois;

2° L'aptitude d'entrer dans les combinaisons avec un volume plus grand que trois est en rapport direct avec les poids atomiques de ces éléments; ainsi le brome dans quelques combinaisons et l'iode dans toutes les combinaisons possèdent un volume supérieur.

M. *Menchoutkine* parle, au nom de M. *E. Wagner*, sur l'oxydation des acétones par le mélange chromique. L'auteur a soumis à l'oxydation les acétones suivantes :

L'éthylpropylacétone  $C^2H^5COC^3H_7$ ;

La propylisobutylacétone  $C^3H_7COCH^2CH(CH^3)^2$ ;

L'éthylisobutylacétone  $C^2H^5COCH^2CH(CH^3)^2$ ;

lui-même, l'auteur pose les conclusions suivantes :  
Chaque molécule de l'acétone (renfermant des radicaux saturés ou aromatiques) ne s'oxyde que dans un point. L'aptitude de la molécule de s'oxyder dans plusieurs points à la fois n'a pas encore constatée.

Dans chaque molécule de l'acétone (composés des radicaux saturés ou aromatiques) dans laquelle les deux carbones unis au carbonyle sont hydrogénés, l'un de ces carbones s'oxyde de préférence à l'autre. A cause de cela a lieu une décomposition de l'acétone à la liaison de ce carbone avec le carbonyle. En même temps, le radical qui se détache du carbonyle fournit (selon sa constitution) une molécule d'un acide ou bien d'une nouvelle acétone, tandis que le radical qui reste uni au carbonyle forme toujours une molécule d'un acide correspondant.

Les molécules d'une acétone renfermant des radicaux insaturés ne s'oxydent pas toutes d'une même manière; dans les uns s'oxyde un des carbones unis au carbonyle; dans les autres l'autre. C'est pourquoi une même acétone fournit au moins deux produits d'oxydation.

Le nombre des molécules s'oxydant dans une direction n'est jamais égal au nombre des molécules s'oxydant dans l'autre direction, car tous les atomes de carbone hydrogénés, étant aptes à s'oxyder, possèdent cette aptitude à un degré différent. C'est pourquoi, lors de l'oxydation d'une acétone, ont lieu deux réactions : l'une principale et l'autre secondaire. La réaction principale est celle par laquelle le carbonyle, en s'oxydant, reste uni au radical le plus stable, et la secondaire consiste en ce que le carbone, en s'oxydant, reste uni au radical plus apte à l'oxydation.

VI. Parmi les carbones hydrogénés, le méthyle est celui qui possède la plus grande stabilité; de sorte que le remplacement d'un ou de deux atomes d'hydrogène du méthyle par un radical quelconque contribue au décroissement de la constance du carbone de ce méthyle à un degré plus ou moins grand.

VII. Le plus grand décroissement de la constance du carbone est provoqué par le remplacement de l'hydrogène par le groupe du phényle, ensuite par le méthyle, par le radical normal, par l'isoradical, et enfin par le radical secondaire (l'influence du radical tertiaire est inconnue).

VIII. Le méthyle dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux semblables s'oxyde plus facilement que celui dans lequel un seul atome d'hydrogène est remplacé par un radical; seulement le remplacement du second atome d'hydrogène contribue à un moindre décroissement de la constance du carbone que le remplacement du premier atome d'hydrogène. Lorsque les radicaux remplaçant deux atomes d'hydrogène dans le méthyle sont différents, le carbone du méthyle peut devenir quelquefois moins apte à l'oxydation que celui du méthyle dont un atome seulement d'hydrogène est remplacé par un radical.

IX. Plus le radical uni au carbone est compliqué, plus diminue l'aptitude du carbone à s'oxyder. La valeur du décroissement de cette aptitude diminue avec l'introduction de chaque nouvel atome de carbone dans le radical.

X. La constitution des radicaux influe plus sur la constance des carbones unis à l'hydrogène que leur complication.

XI. Les carbones qui ne sont pas du tout hydrogénés ne s'oxydent pas immédiatement; leur oxydation est toujours accompagnée par la décomposition du radical dans la molécule duquel ils entrent.

XII. C'est pourquoi dans les acétones dans lesquelles les deux atomes de carbone unis au carbonyle ne sont pas hydrogénés, on ne sont pas ces carbones qui s'oxydent par l'action du mélange chromique, mais les atomes du carbone qui ne sont pas unis au carbonyle. Ainsi ces acétones s'oxydent ou bien en conservant l'intégrité de la molécule et en formant un acide acétonique, ou bien ils se décomposent de manière que le carbonyle s'oxyde en restant uni à un des radicaux, et l'autre radical se décompose en plusieurs produits d'oxydation.

XIII. Par la même raison, les acétones dans lesquelles un des

intégrantes. Les conclusions de l'auteur sont d'accord avec recherches sur la stabilité des hydrates des alcools dans leurs solutions aqueuses et alcooliques. La différence entre la stabilité différents hydrates détermine une différence plus grande entre tensions de vapeur de deux solutions formées par l'eau et par liquide (apte à fournir un hydrate) à une même température: la tension dans une solution aqueuse est toujours moindre, la formule des hydrates est  $A + nH_2O$  où  $n > 1$ . Pour les solutions de l'eau avec l'éther à des tensions égales correspond différence de la température égale à  $8^\circ$ . Konovaloff fait connaître les travaux de M. Backhuis Roozeboom (*Rec. des Pays-Bas*, t. 3, p. 39) sur quelques hydrates, conditions (trouvées par M. Roozeboom) de la stabilité des hydrates du chlore, du brome, de l'anhydride sulfurique et de l'acide chlorhydrique dans les solutions qui les dégagent confirment les conclusions que l'auteur a faites à ce sujet (*Journ. de la chim. russe*, t. 16, p. 73). Les hydrates mentionnés ne se dégagent des solutions que lorsque leur tension de vapeur est moindre que la tension de vapeur de la solution prise. Lors de l'équilibre des tensions de vapeur de la solution et de l'hydrate, a un équilibre.

Goldstein fait connaître ses recherches préliminaires, faites commun avec M. Damsky, sur la hauteur à laquelle une solution saline s'élève dans des tubes capillaires. Voici les données obtenues par les auteurs pour différentes solutions de KCl, KBr et KI:

| Concentration des solutions | KCl | KI | KBr | La moyenne des hauteurs |
|-----------------------------|-----|----|-----|-------------------------|
|                             | a   | b  | c   | a et b: $\frac{a+b}{c}$ |



De ces données, on voit que les hauteurs auxquelles s'élèvent les solutions de différentes concentrations de KBr sont la moyenne arithmétique des hauteurs auxquelles s'élèvent les solutions correspondantes de KCl et KI, de même que le poids moléculaire de KBr est la moyenne arithmétique des poids moléculaires de KCl et KI.

M. Mendéléeff fait observer que le phénomène de la compression qui a lieu lors de la formation des solutions présente une grande ressemblance avec le phénomène qui a lieu lors d'un mélange de corps sphériques possédant des diamètres inégaux, par exemple des dragées de différentes grandeurs, des graines tels que les pois et le millet. Lorsqu'on mêle deux corps sphériques de diamètres différents, le poids de la mesure de solidité est plus grand que la valeur moyenne calculée des poids des mêmes mesures de ces deux corps pris séparément. De même la densité d'une solution peut surpasser la valeur calculée d'après les densités spécifiques et les quantités relatives des liquides formant cette solution.

Le septième fascicule du tome 10 du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1° *Sur la chaleur de combustion des substances organiques*, par M. Louguinine;

2° *Analyse de la terre renfermant du nitre*, par M. Lubarina.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

**Sur le manèment de l'anhydride hypochloreux dans les cours :**  
par M. A. LADENBURG (1).

A l'occasion d'une note de M. V. Meyer sur ce même sujet (t. 43, p. 10), l'auteur fait connaître que depuis une dizaine d'années la préparation et la liquéfaction de l'anhydride hypochloreux figurent au nombre des expériences de son cours de chimie générale. Pour la liquéfaction il utilisait autrefois un mélange de neige et de chlorure de calcium, mais il préfère aujourd'hui l'emploi de l'alcool refroidi à  $-40^{\circ}$  au moyen d'un appareil de M. Carré. On fait plonger dans l'alcool la partie supérieure d'un tube en Y et on recueille l'anhydride liquéfié dans de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 157.

petits tubes d'essai refroidis par un mélange de glace et de sel marin. Chacun de ces tubes ne reçoit que quelques gouttes de liquide, quantité suffisante pour une expérience. En serrant le tube d'essai dans la pince d'un support placé au milieu d'une cage vitrée, on peut, sans le moindre danger, faire réagir le phosphore sur l'anhydride hypochloreux, expérience qui est toujours accompagnée d'une violente explosion.

Il n'est pas nécessaire d'entourer de glace le tube à oxyde mercurique, l'eau suffisant parfaitement comme réfrigérant.

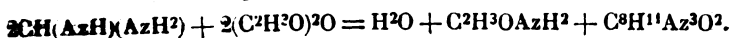
T. S.

## CHIMIE ORGANIQUE.

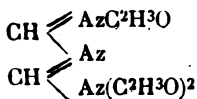
## Action de l'anhydride acétique sur les amidines :

par M. A. PINNER (1).

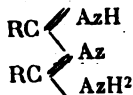
FORMAMIDINE  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH} \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ . — On chauffe pendant deux heures au réfrigérant ascendant un mélange de chlorhydrate de formidine, d'acétate de sodium fondu et d'anhydride acétique ; après refroidissement, on ajoute à la masse un peu d'alcool, on filtre, et l'on soumet à des cristallisations répétées dans l'eau le précipité abondant resté sur le filtre. On obtient ainsi des cristaux de diacétylformamidine  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Az.C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \diagdown \text{AzH.C}^2\text{H}^3\text{O} \end{smallmatrix}$ , corps qui se décompose par l'eau bouillante en donnant de l'acétamide ; il reste dans les eaux mères une autre base, que l'on peut précipiter par la soude ou l'ammoniaque et faire recristalliser dans l'eau chaude, et qui a pour formule  $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}^3$ . Cette base, qui fond à  $224^\circ$ , prend naissance suivant l'équation :



L'auteur lui attribue la constitution :



et l'appelle triacétylformamidile, en proposant le nom général d'amidile pour les corps ayant la structure

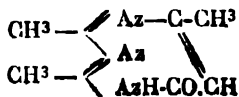


(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 171 à 179.

ACÉTAMIDINE  $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH} \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ . — Le *chlorhydrate* de cette base cristallise en beaux prismes brillants, légèrement déliquescents et fusibles à 164-165°. Le *chloroplatinate*  $(\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Az}^2\text{H}^2 \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}_4$  forme des prismes jaunes rougeâtres qui se décomposent par l'eau bouillante en donnant du chloroplatinate d'ammonium.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition pendant une heure et demie, un mélange de chlorhydrate d'acétamidine, d'acétate de sodium et d'anhydride acétique, on obtient un mélange d'*anhydrodiacétylacétamidile*  $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}$  et d'*anhydrodiacétylacétamidine*  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}$ , qu'on précipite du produit de la réaction par la soude faible. On sépare ensuite ces bases l'une de l'autre par l'action de l'eau bouillante, qui ne dissout que la première, et on les fait enfin recristalliser dans l'alcool.

L'anhydrodiacétylacétamidile cristallise en prismes fusibles à 185° qui renferment 2 molécules d'eau de cristallisation. Sa constitution est probablement



L'anhydrodiacétylacétamidine se présente en aiguilles fusibles à 253°, qui auraient la structure  $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Az} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{AzH} - \text{CO} - \text{CH} \end{smallmatrix}$ . Ces deux bases fournissent des chloroplatinates bien cristallisés.

PROPIONAMIDINE. Le *chlorhydrate* de cette base cristallise en longues aiguilles fusibles à 129°, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et ayant pour formule  $\text{C}^3\text{H}^8\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$ .

Le *chloroplatinate*  $(\text{C}^3\text{H}^8\text{Az}^2 \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}_4$  se présente en cristaux jaune rougeâtre, peu solubles dans l'eau, et fusibles à 190-200° avec décomposition.

CAPRONAMIDINE. Son *chlorhydrate*  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$  forme de grandes lamelles un peu déliquescentes, fusibles à 106-107° et très solubles dans l'alcool. Quand on le chauffe pendant 2 heures à l'ébullition avec un mélange d'acétate de sodium et d'anhydride acétique et qu'on verse ensuite le produit dans l'eau, on précipite un liquide huileux qui est un mélange de capronitrile et d'acide acétique, et il reste en solution de la capronamide qu'on peut extraire par l'éther.

Le *chloroplatinate* de capronémidine  $(\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}_4$

forme des paillettes jaunes peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, et fusibles à 190° avec décomposition.

Le chlorhydrate de l'éther capronimidique se solidifie au-dessous de 0°. Traité avec précaution par la soude caustique, il fournit l'éther capronimidique  $C^8H^{11}.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ , liquide bouillant à 168°.

AD. F.

**Action de l'acide iodhydrique sur l'acide gluconique;**  
par MM. H. KILIANI et S. KLEEMANN (1).

En faisant bouillir l'acide gluconique  $C^6H^{12}O^7$  dans un appareil à reflux avec de l'acide iodhydrique concentré, en présence de phosphore amorphe, les auteurs ont constaté que ce corps se convertit en caprolactone normale  $C^6H^{10}O^2$ , sans qu'il y ait formation d'acide caproïque.

Lorsqu'on chauffe au contraire la caprolactone en tubes scellés vers 200°, avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore rouge, elle se transforme partiellement en acide caproïque  $C^6H^{12}O^2$ .

T. S.

**Sur la belladonine;** par MM. A. LADENBURG et C.-F. ROTH (2).

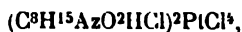
Cet alcaloïde, jadis entrevu par M. Hübschmann, a d'abord été étudié par M. Kraut (*Bull.* t. 33, p. 44), qui a reconnu qu'il est inattaquable par la baryte bouillante et que sa composition, déduite de l'analyse du chloroplatinate, est exprimée par la formule  $C^{18}H^{25}AzO^4$ . Plus tard le même chimiste a adopté la formule  $C^{17}H^{23}AzO^3$  en considérant la base comme identique ou isomérique avec l'hyoscyamine.

Les recherches des auteurs ont été entreprises sur la demande de M. Gehe de Dresde qui a fourni, comme matière première, une pâte brune et visqueuse provenant des eaux mères du sulfate d'atropine. Ce produit brut s'est trouvé identique avec celui qui avait servi à M. Kraut, car il était presque inattaquable par la baryte et se dissolvait complètement dans les alcalis bouillants. Cette solution alcaline abandonna la base à l'éther et plus facilement encore au chloroforme. Après distillation du dissolvant, le résidu fut fractionné en deux parties, dont la première,

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 113.

(2). *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 152.

bouillant à 229°, était composée de tropine. La seconde portion distille vers 242° et ne tarde pas à se concréter en cristaux. C'est une base énergique qui ressemble à la pseudotropine sans être identique avec elle, et dont le chloroplatinate cristallise en gros prismes quadratiques rouges, très solubles dans l'eau. L'analyse de ce sel double conduit à la formule



qui dénote la présence d'une *oxytropine*.

Parmi les acides résultant du dédoublement de la belladonine, les auteurs n'ont pu caractériser que l'acide tropique et ses dérivés, les acides atropique et isatropique. D'après cela, il est probable que le produit, qui a servi de point de départ aux précédentes recherches, se composait d'un mélange d'atropine et d'oxyatropine  $C^{17}H^{23}AzO^4$  et que ce dernier corps s'est dédoublé, sous l'influence des alcalis, en oxytropine et acide tropique.

T. S.

### REVUE DES BREVETS

N° 2209. — *Conversion de l'antraquinone en acide monosulfoantraquinonique*. — M. I. LEVINSTEIN, à Manchester. — 7 mai 1883. — L'antraquinone est mélangée avec une quantité d'acide sulfurique fumant un peu plus forte que celle juste nécessaire pour la transformer en acide monosulfonique (5 0/0 environ d'acide en plus de la quantité théorique). On chauffe ensuite le tout à 170° dans un appareil permettant d'agiter constamment. La réaction est terminée quand le produit est soluble dans l'eau.

### ERRATA.

Tome XI, n° 4-5, page 169, ligne 9 : au lieu de *molle* lisez *mobile*.

Tome XLII, n° 4-5, page 198, ligne 6 en remontant au lieu de *relevant* lisez *prélevant*.

Le gérant : G. MASSON.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

nommés membres résidants : MM. LÉVÊQUE, VARET, MOURGUES; et membres non résidants : MM. PÉROT et LI.

présentés pour devenir membres résidants : MM. VLASTO, des Écoles, administrateur délégué de la société de fabrication de produits chimiques, par MM. GOSSINER; Louis CHENEL, chef d'épreuves aux poudres et de Paris, 93, quai de Valmy, par MM. TERREIL et VILLIAM D'EICHTHAL, 42, rue des Mathurins, par MM. D'EICH-FRIEDEL.

LIERS répond aux observations faites par M. GAUTIER au sa dernière note. A cette occasion, il fait remarquer des ces de propriétés entre l'alcaloïde découvert par M. POUCELUI qu'il a retiré lui-même des organes des cholériques. LIERS a recherché la formation des alcaloïdes dans la rage, es recherches qu'il a faites sur un cerveau de chien rare lui ont donné que des résultats négatifs.

CHENEL dépose sur le bureau une brochure de M. VENATOR isement et l'exploitation de la strontianite en Westphalie, mémoire de M. MULLER sur la chaleur de formation de s sels d'amines.

AUMENÉ et M. le D<sup>r</sup> ROMAND viennent de constater un cas arition complète (sinon de guérison) du diabète sucré e personne qui en était atteinte depuis longtemps et qui résenté jusqu'à 3<sup>lit</sup>,6 d'urine quotidienne renfermant

potasse pure et une toute semblable avec de la soude pure. La composition était  $T(CuO)^3(KO)^3$  avec 41<sup>rr</sup>,67 de sulfate de cuivre cristallisé par litre; et pour la liqueur de soude  $T(CuO)^3(NaO)^3$ . La liqueur potassique d'un beau bleu céleste agit vivement avec le glucose. La liqueur sodique d'un bleu moins céleste n'agit pas et donne avec l'urine diabétique un simple précipité bleu.

M. GORGEU communique les premiers résultats qu'il a obtenus en faisant agir la silice ou l'argile sur les chlorures alcalins fondus en présence d'un courant de vapeur d'eau. Il croit que c'est à des réactions de même nature que l'on doit attribuer, au moins en partie, la présence des alcalis renfermés dans les laves à l'état de silicates complexes amorphes ou cristallisés.

M. GAUTIER combat l'opinion de MM. NENCKI et DUCLAUX, qui pensent que les phénomènes de la digestion pancréatique et gastrique ne sauraient s'expliquer sans l'influence des ferments figurés (*microbes*). Il a démontré le contraire : 1° en filtrant le suc gastrique à travers la porcelaine dégourdie; le suc n'a perdu aucune activité; 2° en faisant des digestions artificielles en présence de sels vénéneux et de l'acide cyanhydrique en grand excès qui n'arrêtent pas l'action des diastases.

La base que MM. GAUTIER et ÉTARD ont retirée des produits de la putréfaction animale n'est nullement identique avec celle que M. NENCKI a vu se former dans la digestion pancréatique. Elle constitue une dihydrocollidine et présente des propriétés réductrices énergiques. La base de M. NENCKI est une collidine.

M. SCHUTZENBERGER rappelle ses recherches sur la tyroleucine. Cette substance se décompose par la chaleur en butalanine et en une collidine ne présentant aucun pouvoir réducteur.

M. LOUGUININE décrit un appareil dû à M. DIAKONOFF et qui a servi à ce savant à mesurer les chaleurs de combustion des houilles de la Russie du Sud.

M. GEHSNER a obtenu de nouvelles couleurs en traitant à chaud par la potasse étendue des solutions alcooliques renfermant les iodométhylates ou iodéthylates : 1° d'une base de quinoléine et d'une base pyridique; 2° de deux bases pyridiques; 3° d'une base pyridique ou quinoléique et d'un alcaloïde ou d'une amine quelconque. Si l'on chauffe le mélange d'une base de quinoléine et d'iodure de méthyle en présence d'un excès de base, il se forme aussi de belles colorations. La même remarque paraît s'appliquer aux bases pyridiques et quinoléiques, soit anhydres,

soit hydratées. M. ECHSNER fait observer que ces réactions colorées lui ont rendu des services dans la recherche des bases appartenant à ces deux séries.

M. VERNEUIL présente une note de M. TERREIL sur l'analyse d'une chrysotile.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur l'absorption du chlore par le charbon et sur sa combinaison avec l'hydrogène ; par MM. BERTHELOT et GUNTZ.**

En saturant au moyen du chlore gazeux le charbon de bois purifié, puis en faisant agir sur le système l'hydrogène gazeux, condition dans laquelle il se forme immédiatement de l'acide chlorhydrique, M. Melsens a observé, circonstance paradoxale, que cette combinaison est accompagnée d'un refroidissement. Nous avons répété cette expérience dans le calorimètre, en analysant soigneusement les conditions ; celles-ci donnent, comme on va le voir, l'explication de l'anomalie.

Nous avons mesuré d'abord la chaleur dégagée par l'absorption initiale du chlore, au moyen du carbone pur, de façon à éliminer toute réaction chimique étrangère au phénomène principal.

La chaleur dégagée par un équivalent de chlore, soit  $35^{\text{gr}},5$ , condensé par le charbon, a été trouvée égale à  $6^{\text{cal}},78$  ;

Soit pour  $\text{Cl}_2 = 71^{\text{gr}} : + 13^{\text{cal}},57$ .

Ce chiffre est à près double des chaleurs de vaporisation du brome :  $+ 7,2$  pour  $\text{Br}_2$ , et de l'iode :  $+ 6,0$  pour  $\text{I}_2$  ; chaleurs qui ne doivent pas beaucoup différer de celle de la vaporisation du chlore.

La condensation du chlore par le charbon dégagerait donc beaucoup plus de chaleur que sa liquéfaction : résultat conforme d'ailleurs aux comparaisons analogues exécutées sur le gaz ammoniac, le gaz sulfureux, le protoxyde d'azote.

Cependant le chiffre  $6,78$  demeure fort au-dessous de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique ( $+ 22,0$ ). Ce n'est donc pas par la condensation préalable du chlore sur le charbon et par la perte d'énergie correspondante que l'on peut expliquer le froid observé dans l'expérience de M. Melsens.



Pour nous en rendre compte, nous avons répété celle-ci dans le calorimètre, en mesurant la chaleur mise en jeu durant ses diverses phases et en faisant l'analyse des gaz dégagés pendant la réaction de l'hydrogène sur le charbon chargé de chlore.

En fait, nous avons trouvé, par l'analyse complète des produits, que, pour un volume de chlore combiné à l'hydrogène, il y avait dans des conditions données, 7 volumes du premier gaz vaporisés, tant dans l'acide chlorhydrique formé que dans l'hydrogène excédant.

Or, d'une part, la combinaison de 1 équivalent de chlore condensé sur le charbon a dû dégager :

$$+ 22,0 - 6,8 = + 15^{\text{cal}}, 2;$$

d'autre part, la vaporisation de 7 équivalents a dû absorber :  $- 47^{\text{cal}}, 6$ .

La résultante des deux effets est

$$- 47,6 + 15,2 = - 32^{\text{cal}}, 4;$$

chiffre qui s'accorde en effet avec ceux de nos expériences.

En résumé, dans cette réaction, comme dans toutes les réactions endothermiques, l'absorption de chaleur résulte, non de l'action chimique véritable, mais de l'intervention d'une énergie étrangère, et même, dans le cas présent, indépendante de la réaction proprement dite : nous voulons dire la vaporisation simultanée du chlore condensé sur le charbon.

**Recherches sur le fluorure phosphoreux,**  
par M. BERTHELOT.

M. Moissan ayant découvert récemment un nouveau gaz, le fluorure phosphoreux, je le priai de vouloir bien m'en donner un échantillon pour mes études thermochimiques, ce qu'il fit avec une extrême obligeance. Ce gaz, absorbé par la potasse étendue, a dégagé  $+ 107^{\circ}, 7$  pour  $\text{PF}_3 = 88$  grammes. Mais cette réaction ne répond pas comme celle du chlorure phosphoreux, à une décomposition pure et simple, en fluorure et phosphate. En réalité, le fluorure phosphoreux donne naissance à un acide fluo-phosphoreux, comparable aux acides fluosilicique et fluoborique : l'individualité du fluor se manifeste ici une fois de plus. C'est ce que j'ai vérifié notamment par les dosages alcalimétriques, effectués au moyen des matières colorantes nouvelles, dont M. Joly

a défini si élégamment les propriétés vis-à-vis de l'acide phosphorique.

J'ai étudié d'abord avec ces matières la neutralisation de l'acide phosphoreux, et constaté que cet acide se comporte comme monobasique vis-à-vis de l'hélianthine (A), précisément comme l'acide phosphorique; tandis qu'il se comporte comme bibasique vis-à-vis de l'hélianthine (B), toujours comme l'acide phosphorique (1).

Les mêmes réactifs peuvent être employés pour caractériser la décomposition du fluorure phosphoreux par les alcalis. L'hélianthine (A) a fourni ainsi :

Pour  $\text{PF}_3 = 88^{\text{sr}}$  : 3,2 unités de saturation.

L'hélianthine (B), qui est moins nette, a fourni 4 unités environ.

Ces chiffres montrent que l'alcali n'a pas transformé simplement le fluorure phosphoreux en acides fluorhydrique et phosphoreux : la capacité de saturation étant moindre d'un quart avec l'hélianthine (A), et la dose même d'acide phosphoreux inférieure à un équivalent, d'après la comparaison des deux chiffres. Pour aller plus loin, il faudrait connaître la composition réelle de l'acide fluophosphoreux. Deux hypothèses peuvent être proposées à cet égard : 1° on peut admettre, par analogie avec les acides fluosilicique, soit  $\text{SiF}_4, 2\text{HF}$  (bibasique) et fluoborique  $\text{BF}_3, \text{HF}$  (monobasique), que la basicité de l'acide fluophosphoreux est égale à celle de l'acide fluorhydrique qui entre dans sa constitution (soit  $\text{PF}_3, \text{HF}$  monobasique, par exemple).

2° On peut encore admettre, par analogie avec certains acides métalliques, la formation d'un acide fluoxyphosphoreux, tel que  $\text{PO}^2\text{F}$ , comparable à  $\text{PO}^3$ .

Quoi qu'il en soit, l'acide fluophosphoreux ainsi formé est assez stable : le sel de potasse, porté à l'ébullition pendant quelques instants en présence d'un grand excès d'alcali, ne se change pas en phosphite et fluorure. J'ai retrouvé en effet après l'ébullition le même degré de saturation (3,2) qu'auparavant avec l'hélianthine (A).

L'existence de cet acide, et probablement aussi celle d'un acide fluophosphorique analogue, empêchent de doser le phosphore en présence du fluorure par les méthodes ordinaires ; même

(1) Avec le tournesol, la limite de saturation est incertaine à cause du caractère progressif du virage de la teinte. L'acide phosphoreux se comporte aussi sous ce rapport comme l'acide phosphorique.

lorsqu'on chasse d'abord l'acide fluorhydrique par vaporisation en présence de l'acide sulfurique.

Je n'ai pas voulu aller plus loin dans cette étude, où la nécessité de contrôler les mesures calorimétriques m'avait engagé, et je laisse à M. Moissan le soin et l'honneur de poursuivre les transformations du corps qu'il a découvert.

**Nouvelle méthode sur la mesure de la chaleur de combustion du charbon et des composés organiques ; par MM. BERTHELOT et VIEILLE.**

La détermination de la chaleur de combustion du charbon et des composés organiques offre de très grandes difficultés, dues à ces deux causes : que la combustion par un courant d'oxygène exige un temps assez long et, par suite, comporte une correction notable, et surtout qu'elle n'est jamais complète et donne constamment lieu à une certaine dose d'oxyde de carbone et de carbures d'hydrogène incomplètement brûlés. Cette dernière circonstance notamment a entraîné des erreurs considérables dans les premières mesures qui ont été faites de la chaleur de combustion du carbone par Dulong et, par suite, dans la discussion de l'origine de la chaleur animale.

Favre et Silbermann, dans leurs nombreuses déterminations, ont paré à cette cause d'erreur en faisant passer le gaz de la combustion privé d'acide carbonique, sur une colonne d'oxyde de cuivre, de façon à les oxyder complètement, et en pesant l'acide carbonique et l'eau de nouvelle formation. Mais ce procédé même ne fournit pas une correction absolument rigoureuse, car celle-ci varie avec la nature des gaz combustibles (1). Il entraîne d'ailleurs une très grande complication dans les appareils, la combustion calorimétrique et la combustion analytique complémentaire devant être conduites parallèlement par deux personnes distinctes.

C'est pour obvier à ces difficultés et pour tâcher d'annuler les corrections que l'un de nous a imaginé la bombe calorimétrique (2), dans laquelle la combustion s'opère par détonation, ce qui la rend à la fois totale et instantanée : il a mesuré par cette voie la chaleur de combustion de tous les gaz hydrocarbonés et des composés organiques volatils les plus importants.

Mais cette méthode ne s'applique pas aux charbons, ni aux

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 1, p. 245.

(2) *Sur la force des matières explosives*, t. 1, p. 225.

composés fixes ou peu volatils. L'étude des charbons et dérivés divers des hydrates de carbone offrait d'ailleurs pour nous un intérêt tout particulier, à cause du rôle que ces matières présentent dans la fabrication de la poudre, et dans la formation des composés nitriques explosifs. C'est ainsi que nous avons été conduits à imaginer de nouvelles dispositions, qui permissent de brûler un corps hydrocarboné, quel qu'il fût, dans la bombe calorimétrique, toujours à volume constant, dans un intervalle de temps extrêmement court et sans les corrections auxiliaires dues à une combustion imparfaite.

Nous avons trouvé qu'on y parvient en effet en opérant dans l'oxygène comprimé à 7 atmosphères environ, et avec un poids de combustible tel que la proportion d'oxygène consommé ne surpasse pas 30 à 40 centièmes de sa quantité initiale. Ces conditions sont faciles à réaliser au moyen d'une petite pompe de compression; elles s'appliquent à tout corps qui n'émet pas des vapeurs douées d'une tension sensible à la température ordinaire.

L'inflammation peut être produite au moyen d'un fil métallique rougi par l'électricité; une fois commencée, elle s'accomplit en quelques secondes, parfois même avec un bruit spécial analogue à celui qui résulte d'une explosion en vase clos.

Aussi la mesure calorimétrique proprement dite ne dure-t-elle pas plus de 3 à 4 minutes, au lieu des 15 à 25 minutes exigées par les méthodes anciennes.

La combustion est d'ailleurs totale, comme nous l'avons vérifié, en recueillant ensuite les gaz produits et en absorbant d'abord l'acide carbonique par la potasse. Le résidu ne renferme aucun gaz combustible, d'après des analyses faites à un millième près. Cette condition cesse d'être réalisée lorsque la proportion de l'oxygène consommé surpasse la moitié de sa quantité initiale : on voit alors apparaître l'oxyde de carbone et les produits ordinaires d'une combustion incomplète.

On obtient ainsi la chaleur de combustion à volume constant. Pour le carbone pur, elle est la même que la chaleur de combustion à pression constante, l'acide carbonique remplaçant l'oxygène à volumes gazeux égaux. Mais, pour les composés hydrocarbonés, l'oxygène employé à la formation de l'eau disparaissant sans donner lieu à un volume égal de vapeur d'eau, il y a lieu à faire les corrections ordinaires indiquées par la théorie (1).

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 1, p. 115.

Nous nous bornerons à donner aujourd'hui la détermination de la chaleur de combustion de la cellulose (coton), et celles de divers charbons employés dans la fabrication de la poudre.

## CHALEUR DE COMBUSTION A VOLUME CONSTANT

*Cellulose (coton).* Pour 1<sup>re</sup> (matière sèche, cendres déduites) ..... 4<sup>cal</sup>,200 moyenne de deux déterminations.

Pour 1<sup>re</sup> = 162<sup>re</sup> ..... 680<sup>cal</sup>,4

On en déduit, pour la chaleur de combustion à pression constante (l'eau supposée liquide) : 681<sup>cal</sup>,8.

Nous avons déduit, il y a quelques années, des expériences de MM. Vieille et Sarrau sur le coton-poudre, que la chaleur de combustion du coton devait être voisine de 4<sup>cal</sup>,14 sous l'unité de poids. M. Gottlieb a trouvé récemment par la méthode ordinaire 4,155.

La concordance de tous ces chiffres montre que ce nombre important peut être regardé comme connu avec une exactitude suffisante.

Si l'on compare la chaleur de combustion de la cellulose à celle du carbone (rapporté au diamant) qu'elle renferme, celle-ci étant pour C<sup>12</sup>,72<sup>re</sup> égale à 564<sup>cal</sup>, on constate en faveur de la cellulose un excès de 117<sup>cal</sup>,8, c'est-à-dire de  $\frac{1}{5}$  environ. Les hydrates de carbone renferment donc un excès d'énergie par rapport au carbone et à l'eau qu'ils peuvent fournir par leur décomposition. Cet excès rapporté au carbone C<sup>12</sup> = 12 serait de 19<sup>cal</sup>,6 : soit 113<sup>cal</sup>,6 en tout pour la combustion, conclusion conforme à celle présentée par l'un de nous, il y a vingt ans, dans des études sur la chaleur animale, et qu'il avait aussi appliquée à l'étude de l'énergie de la poudre de guerre. Cet excès se retrouve en effet, en partie, comme nous l'avons constaté, dans la combustion du charbon roux et autres dérivés de la cellulose, renfermant encore une partie de son oxygène et de son hydrogène. En effet, il résulte de nos mesures que :

1° Les charbons roux, employés dans la fabrication de la poudre, renferment un excès d'énergie par rapport à leur éléments, carbone et hydrogène, toujours en supposant l'oxygène combiné sous forme d'eau ;

2° Cet excès est moindre que dans la cellulose, une partie de l'énergie ayant été perdue au moment des décompositions pyrogénées. Celles-ci ont donc le caractère exothermique : circon-

tance qui en explique à la fois la facilité et la complexité. Pour les divers charbons l'excès peut varier et il n'est pas absolument corrélatif de leur pauvreté en carbone.

3<sup>e</sup> Le charbon, obtenu par une action de la chaleur plus régulière, peut au contraire perdre son excès d'énergie et même au delà ; circonstance fort intéressante et qui montre que l'énergie apportée à la poudre par les charbons qui la constituent (1) ne peut pas être évaluée, d'après la seule connaissance de leur composition centésimale en carbone, hydrogène et oxygène.

L'état propre de combinaison de ces éléments joue un rôle non moins important, et qui peut faire varier de près d'un dixième la chaleur de combustion, avec des compositions presque identiques. Le mode de carbonisation des charbons joue donc un rôle essentiel, et l'énergie des charbons devra être l'objet d'expériences spéciales pour chaque variété et procédé de fabrication.

Il est probable qu'il en est de même de certaines houilles et que les discussions récemment élevées sur ce point sont dues à quelque circonstance analogue.

4<sup>e</sup> Les charbons noirs, obtenus sous l'influence d'une température plus haute, se rapprochent au contraire de la chaleur de combustion du carbone pur ; l'excès d'énergie ayant achevé de se dissiper, par suite de l'élévation de la température et de la durée de l'échauffement, conformément à ce que l'on sait de certains oxydes métalliques fortement calcinés.

**Remarques sur le principe du travail maximum :**  
par M. BERTHELOT.

Les faits que j'ai développés récemment sur le partage des bases entre les acides chlorhydrique et fluorhydrique, ont montré une fois de plus, comment le principe du travail maximum ramène la prévision des actions chimiques à deux données fondamentales : la connaissance des quantités de chaleurs dégagées, quantité dont la plus grande somme positive détermine l'action chimique proprement dite ; et la connaissance de la dissociation, laquelle rend compte des équilibres.

Ce n'est pas à dire qu'il ne se produise jamais d'absorption de chaleur dans les actions chimiques. Mais cette absorption résulte toujours, comme je l'ai établi, des énergies extérieures, étrangères à l'affinité proprement dite. En effet, les phénomènes ac-

(1) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. 2 p. 305.

compagnés par une absorption de chaleur sont produits par les causes suivantes :

Soit par la dissociation, constatable séparément, sur les composés fondamentaux, ou sur les composés secondaires, observables en fait, qu'en dérivent ;

Soit par les changements d'état (fusion, vaporisation, inégalité des condensations et des chaleurs spécifiques).

En un mot, je le répète, les phénomènes endothermiques sont produits par les diverses énergies extérieures et étrangères, susceptibles d'être introduites par les lois connues de la physique et de la thermodynamique.

Quelques mots sont nécessaires, relativement à l'influence de la température sur les actions chimiques et à l'intervention des énergies calorifiques qui peuvent en être la conséquence. En principe, les théorèmes thermodynamiques relatifs aux relations qui limitent la transformation de la chaleur en travail, suivant le degré de température auquel on opère, ne sont applicables au travail d'une force que si ce travail résulte d'une transformation de la chaleur, et réciproquement, dans le cours de l'opération effectivement réalisée. Lorsque cette transformation n'est pas l'intermédiaire nécessaire du travail accompli, les limites introduites par ces théorèmes n'ont pas non plus d'existence nécessaire. Ce n'est donc que pour les cas où il y a intervention réversible des énergies calorifiques dans les phénomènes chimiques, par exemple dans les dissociations, fusions, vaporisations, actes de dissolution, changements d'état, etc., que ces théorèmes peuvent être invoqués. Peut-être aussi, pour les cas où l'inégalité entre la chaleur spécifique des corps composants et celle des corps résultants fait intervenir une quantité de chaleur variable avec la température. Ces derniers cas méritent attention.

En effet, l'affinité chimique, en tant que mesurée par la chaleur dégagée dans les réactions, peut être exprimée par la somme de deux termes, l'un constant, représentant, si l'on veut, la chaleur dégagée à  $-273^{\circ}$ ; l'autre variable avec la température absolue, soit :

$$\alpha = A + f(t).$$

Dans les calculs et dans les applications du principe du travail maximum, j'ai toujours cherché à éliminer le second terme, ou du moins à le réduire à la plus petite valeur possible. C'est ainsi que j'ai établi comme terme de comparaison la chaleur de com-

binaison des gaz parfaits formés sans changement de volume ; circonstance dans laquelle la chaleur spécifique du composé paraît être en général égale à la somme de celles des composants (1). C'est également ce que j'ai fait pour les réactions dans lesquelles interviennent seulement des corps solides, la somme des chaleurs spécifiques étant alors sensiblement la même pour les composants et pour les composés (2) (ainsi que la somme des volumes d'ailleurs). Dans ces conditions, et au voisinage de la température ordinaire, la chaleur dégagée est à peu près indépendante de la température ; la fonction des températures est dès lors nulle ou sensiblement.

La fonction des températures, ou sa dérivée, ne serait susceptible d'acquérir une valeur notable dans les cas de ce genre, que s'il y avait toujours un commencement de dissociation ; c'est-à-dire si tout corps, à toute température, donnait des indices de décomposition réversible. Or cette hypothèse est en opposition formelle avec ce que nous savons. J'ai conservé un mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène pendant quinze ans, sans qu'il s'y soit formé la moindre trace de vapeur d'eau. Réciproquement, j'ai ouvert des vases scellés à la lampe du temps de l'Empire romain et contenant des liquides aqueux, dans lesquels il ne s'était pas formé la plus légère trace d'hydrogène et d'oxygène. J'ai également conservé pendant quinze ans du gaz ammoniac, sans qu'il donnât le moindre indice de décomposition : expérience d'autant plus décisive que l'azote et l'hydrogène, une fois mis en liberté, ne se recombinent plus. Dans ces diverses circonstances et spécialement lorsqu'il y a changement d'état, et, par suite, élimination du produit, le moindre effet de décomposition ou de combinaison tendrait à s'accumuler, de façon à devenir manifeste au bout d'un temps prolongé. Comme il n'en a rien été d'après les observations précédentes, il est, je crois, établi que la tension de dissociation de ces composés est rigoureusement nulle dans les conditions et les limites d'erreurs de nos mesures : je dis nulle et non pas très petite.

Ainsi la limite de température à laquelle ces corps commencent à se combiner, ou à se décomposer, dans des conditions données, est une limite absolue. Ce caractère de discontinuité est l'une des lois fondamentales de la chimie : il existe aussi pour la pro-

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 111.

(2) *Même ouvrage*, t. 1, p. 120.



portion définie de ses combinaisons. C'est là une circonstance qui ne doit pas être oubliée, dans les applications théoriques de la thermodynamique aux phénomènes chimiques.

Ceci étant constaté, il est un autre fait capital, que j'ai mis en évidence par de très nombreuses expériences, et sur lequel je crois devoir insister de nouveau : c'est le suivant.

Pour que les équilibres chimiques se produisent, il est nécessaire qu'il y ait dissociation :

Soit dissociation des composés fondamentaux ; ce qui arrive surtout vers le rouge ou au-dessus ;

Soit dissociation des composés secondaires, hydrates, sels acides, sels doubles, etc. ; ce qui arrive principalement dans les dissolutions, et aussi dans les décompositions pyrogénées. Un grand nombre de transformations chimiques ne s'opèrent pas tout d'un coup, surtout lorsqu'elles ne sont pas accompagnées par des élévations de température considérables ; mais elles ont lieu progressivement et avec formation d'une suite de composés complexes, qui servent en quelque sorte d'intermédiaires et d'échelons successifs.

C'est par une convention superficielle et par une pure simplification d'enseignement que l'on s'obstine à écarter jusqu'ici ces composés secondaires des calculs et des raisonnements. Les affinités qui les forment sont aussi réelles que celles qui déterminent les combinaisons fondamentales ; elles ont leur poids propre dans les phénomènes et il n'est nullement permis de négliger les réactions chimiques qu'elles déterminent. Or c'est la dissociation de ces composés secondaires qui préside à la plupart des équilibres chimiques des dissolutions, comme de ceux qui se produisent au-dessous du rouge. Cette condition est remplie, je le répète, dans tous les cas que je connais.

La condition de dissociation est donc essentielle dans la production des équilibres chimiques ; mais elle ne suffit pas.

Il faut aussi que la réaction qu'engendre le composé dissociable réponde au maximum thermique : ainsi qu'il arrive avec le bisulfate de potasse et le fluorhydrate de fluorure, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates et sur les fluorures. Autrement la dissociation ne ferait que rendre le déplacement total plus facile.

Ce n'est pas tout : il faut en outre, comme je l'ai également établi, que la dissociation donne lieu à un cycle d'actions réver-

sibles, c'est-à-dire tel que ses produits puissent régénérer, par leurs actions sur le système, le corps répondant au maximum thermique.

C'est là ce qui est réalisé, par exemple, lors de la dissociation du bisulfate de potasse : l'acide sulfurique qui en dérive pouvant reproduire le bisulfate lui-même, en agissant sur le chlorure de potassium contenu dans le système. De même pour le fluorhydrate de fluorure, sel régénérable par l'action de l'acide fluorhydrique sur le chlorure de potassium. De là résultent les équilibres entre les acides sulfurique et chlorhydrique, chlorhydrique et fluorhydrique.

Au contraire, la dissociation de l'acétate de soude hydraté en eau et acétate anhydre ne produit aucun corps capable de réagir sur le chlorure de sodium ; par suite elle n'intervient pas dans les actions réciproques entre l'acide chlorhydrique et l'acétate de soude. L'acétate acide de soude seul pourrait y intervenir, et cela pour les mêmes raisons que le bisulfate de potasse, quoique à un moindre degré, à cause de sa dissociation plus avancée.

Ce sont là des conditions qui n'ont pas toujours été bien comprises et sur lequel il me semble utile d'insister de nouveau. Elles sont clairement déterminées.

C'est ce que j'ai établi dès l'origine pour les déplacements réciproques des acides et par des centaines d'expériences numériques, dont les résultats sont demeurés sans contestation, soit qu'il s'agisse d'un déplacement intégral ou sensiblement ; soit qu'il s'agisse d'un partage et d'un équilibre. Quelques obscurités qui s'étaient élevées d'abord pour les déplacements réciproques des hydracides ont été levées par la découverte que j'ai faite de leurs sels acides, et cela si complètement que personne n'y est revenu depuis. (*Annales de Chimie*, 5<sup>e</sup> série, t. 22, p. 85 à 128.)

Mes nouvelles observations sur les fluorhydrates de fluorures étendent encore cette démonstration. La même chose est arrivée pour les doubles décompositions entre les chlorures, bromures, iodures alcalins ou métalliques opposés les uns aux autres : ces doubles décompositions, que la grandeur des chaleurs de formation des sels simples ne semblerait pas permettre, deviennent possibles et même nécessaires à cause de la formation des sels doubles. J'ai mesuré en effet la chaleur de formation de ces sels et j'ai prouvé qu'elle explique les phénomènes ; j'ai montré en outre comment leur état de dissociation explique les équilibres. C'est

Les évaluations présentes s'appliquent d'ailleurs à la température ordinaire; elles ne peuvent être étendues avec pleine certitude à ce qui se passe vers le rouge, comme je l'ai constamment fait observer : les chaleurs spécifiques des éléments et celle de leurs composés variant avec la température suivant des lois inconnues, et ces variations modifiant les chaleurs de formation des combinaisons.

Dans tous les cas, le déplacement du chlore par le brome ne peut s'effectuer que sur une fraction minime, et justement à cause de la dissociation des composés secondaires : dissociation dont la loi n'est pas d'ailleurs la même pour les trois ordres de composés. Elle croît pour les perbromures et periodures, quoique ces composés, les derniers surtout, subsistent en partie vers le rouge sombre, comme il est facile de s'en assurer avec l'iode et l'iodure de potassium. Pour le chlorure de brome, nous ignorons la loi de dissociation, loi que la croissance rapide des chaleurs spécifiques de ses éléments avec la température doit modifier d'ailleurs certainement. Quant aux chlorobromures et sels doubles formés par fusion ignée, ce sont des corps parfaitement stables au rouge et dont on ne saurait méconnaître l'intervention dans les réactions.

En fait, dans une série d'expériences de mesure faites à la température où elles sont possibles, c'est-à-dire à froid, j'ai constaté expressément que l'action du brome sur les chlorures dans le calorimètre est accompagnée par un dégagement de chaleur très notable. Je publierai prochainement le détail de ces nouvelles observations et l'étude des réactions correspondantes. Ces observations démontrent que la somme des réactions qui se développent dans l'attaque des chlorures par le brome est exothermique. C'est donc *une erreur de fait* que de supposer que la substitution effective du chlore par le brome réponde à une absorption de chaleur. Dans cette condition, comme dans tous les autres phénomènes qui ont été convenablement étudiés, il est facile de constater qu'il n'existe, ou plus exactement qu'il n'a été produit jusqu'ici en chimie, aucun fait bien défini qui ne soit en concordance parfaite avec le principe du travail maximum.

**Sur un sulfate ammoniacal de zinc et sur la séparation en deux couches d'un liquide purement aqueux : par M. G. ANDRÉ**

En continuant l'étude des combinaisons de quelques sels métalliques avec l'ammoniaque, j'ai observé, dans la préparation

un sulfate ammoniacal de zinc, un curieux phénomène de séparation en deux couches d'un liquide purement aqueux. Le fait est connu pour les solutions hydro-alcooliques (1).

Je dissous dans de l'ammoniaque de concentration ordinaire 60 grammes de sulfate de zinc cristallisé en évitant toute élévation de température; on peut également, pour ce qui va suivre, prendre une solution froide de sulfate de zinc pas trop concentrée, l'opération ultérieure sera seulement un peu plus longue.

L'une ou l'autre de ces deux solutions est saturée par un rapide courant de gaz ammoniac, en ayant soin de refroidir le ballon où se fait la réaction. Au bout d'un temps plus ou moins long, des striures d'apparence huileuse se produisent au bout du tube d'où se dégage le gaz, et le liquide devient de plus en plus opalin. Si on laisse encore passer le courant d'ammoniaque pendant plusieurs minutes et que, l'interrompant alors, on abandonne le liquide quelques instants au repos, on voit que celui-ci se sépare en deux couches très nettes. En mélangeant ces deux couches par agitation, l'aspect que présente la liqueur est celui d'une émulsion d'huile dans l'eau: il y a de nouveau séparation quand le liquide est abandonné à lui-même.

Que l'on mette dans un petit tube à essai bien bouché quelques centimètres cubes de chacune de ces deux couches et qu'on agite très fortement, surtout en chauffant un peu avec la main, le liquide, de trouble qu'il était d'abord, devient parfaitement homogène; mais, abandonné à lui-même, il se resépare en deux couches.

Si, sans s'occuper de la séparation, on continue à faire passer de l'ammoniaque dans le liquide, la couche inférieure reste seule, et au même temps qu'il se fait un volumineux précipité de petites aiguilles feutrées. Rapidement séchées dans du papier, car elles sont très déliquescentes, elles donnent pour composition



Le (2) a décrit un composé très voisin de celui-ci.

Abandonnée à elle-même, la couche inférieure ne cristallise pas le plus souvent; cependant, après plusieurs jours, elle peut laisser déposer de grands cristaux en tables possédant la même

(1) Müller (*Liebig's Ann.* t. 149, p. 73, et t. 151, p. 213) a décrit les sels  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{AzH}_3 \cdot 4\text{HO}$  et  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{AzH}_3 \cdot 2\text{HO}$  obtenus au moyen de l'ammoniaque alcoolique.

(2) *Ann. de chim. et phys.*, 72-304.

composition que les aiguilles. Parfois, pendant que le courant gazeux passe, et alors qu'il y a déjà séparation bien nette, il se dépose en même temps des aiguilles cristallines.

D'autres fois, la couche inférieure est en quelque sorte à l'état de sursaturation : ainsi, ayant fait passer de l'ammoniaque dans une solution concentrée de sulfate de zinc jusqu'à obtenir deux couches de même volume environ, j'ai laissé le liquide pendant huit jours dans un endroit frais, il n'y a eu apparition de cristaux d'aucune sorte. J'ai alors introduit un petit cristal ayant la composition ci-dessus; le cristal a traversé la couche supérieure, mais sitôt arrivé au contact de la couche inférieure, il y a produit très rapidement une cristallisation en masse. Au début et pendant quelques secondes on voyait nager à la surface de séparation des deux couches, de grands triangles plats bientôt englobés dans une masse cristalline confuse.

La couche inférieure, additionnée de son volume d'alcool ordinaire ne se mélange pas à ce réactif, elle produit seulement avec lui, par agitation, un liquide opalescent. Abandonnées à elles-mêmes, ces deux liquides superposés donnent naissance à leur surface de contact à un précipité de fines aiguilles de même composition que celles déjà mentionnées.

|                      | Cristaux<br>en aiguilles | Cristaux<br>en tables | Cristaux obtenus<br>par l'alcool | Calculé pour<br>$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{SO}^3$ . . .  | 28.58                    | 28.35                 | 28.84                            | 28.26                                                                                  |
| Zn . . . .           | 22.96                    | 22.37                 | 23.67                            | 22.96                                                                                  |
| $\text{AzH}^3$ . . . | 24.10                    | 24.22                 | 24.07                            | 24.02                                                                                  |

Si l'on prend un ballon contenant un abondant dépôt d'aiguilles, dépôt surmonté seulement d'une seule couche homogène et qu'on le chauffe très doucement, on voit, vers  $20^\circ$ , à mesure que les cristaux se dissolvent et qu'il se dégage de l'ammoniaque, réapparaître des gouttelettes huileuses qui viennent former une couche inférieure de plus en plus abondante.

Vers  $28^\circ$  tous les cristaux ont disparu, on ne voit plus que deux couches liquides bien nettes. Si on continue de chauffer, vers  $36^\circ$ , le liquide devient homogène; on ne distingue plus de séparation à l'intérieur du vase. Par refroidissement il peut se reformer deux couches si l'on n'a pas trop dépassé la dernière température que j'ai donnée et même quelques cristaux tabulaires peuvent se déposer au sein de la couche inférieure.

La couche inférieure elle-même, quand on la refroidit, se

trouble, et, vers  $+1^{\circ}$ , il se sépare au fond du tube une seconde couche. En réchauffant le liquide, celui-ci redevient homogène vers  $6^{\circ}$ .

La couche supérieure produit à peine un léger trouble quand on la mélange à un excès d'eau; la couche inférieure donne dans ces conditions un précipité abondant amorphe constituant probablement un des sulfates basiques décrits par Kane.

Décomposé par l'eau en tube scellé, le composé  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{AzH}_3 \cdot 3\text{HO}$  ne donne lieu, sur les parois du tube, qu'à la production d'un enduit amorphe.

Voici l'analyse des deux couches primitives (1) :

1° Dans cette préparation il n'y avait pas de cristaux dans la couche inférieure.

| Couche supérieure              |                                                                         | Couche inférieure        |                                                                         |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Densité à $8^{\circ} = 0.9496$ |                                                                         | Densité = 1.2834         |                                                                         |
| 1 <sup>re</sup> renferme       | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 0.2523 \\ \text{Zn} = 0.8173 \end{cases}$ | 1 <sup>re</sup> renferme | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 0.2888 \\ \text{Zn} = 0.1785 \end{cases}$ |
| D'où %                         | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 26.56 \\ \text{Zn} = 1.82 \end{cases}$    | D'où %                   | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 22.50 \\ \text{Zn} = 13.90 \end{cases}$   |

2° Dans cette préparation il n'y avait pas non plus de cristaux dans la couche inférieure.

| Couche supérieure             |                                                                         | Couche inférieure        |                                                                          |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Densité à $8^{\circ} = 0.956$ |                                                                         | Densité = 1.2594.        |                                                                          |
| 1 <sup>re</sup> renferme      | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 0.246 \\ \text{Zn} = 0.02316 \end{cases}$ | 1 <sup>re</sup> renferme | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 0.2594 \\ \text{Zn} = 0.16589 \end{cases}$ |
| D'où %                        | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 25.72 \\ \text{Zn} = 2.42 \end{cases}$    | D'où %                   | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 22.27 \\ \text{Zn} = 13.17 \end{cases}$    |

3° Cette préparation était faite depuis huit jours; dans la couche inférieure se trouvent quelques cristaux.

| Couche supérieure                                                        |  | Couche inférieure                                                       |  |
|--------------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------------------------------------------------|--|
| 1 <sup>re</sup> renferme                                                 |  | 1 <sup>re</sup> renferme                                                |  |
| $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 0.2383 \\ \text{Zn} = 0.02245 \end{cases}$ |  | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 0.2789 \\ \text{Zn} = 0.1762 \end{cases}$ |  |
| D'où % (2)                                                               |  | D'où %                                                                  |  |
| $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 25.06 \\ \text{Zn} = 5.35 \end{cases}$     |  | $\begin{cases} \text{AzH}_3 = 21.93 \\ \text{Zn} = 13.85 \end{cases}$   |  |

(1) J'ai vérifié dans quatre cas pris au hasard que l'acide sulfurique était équivalent au zinc; il n'y a donc uniquement que du sulfate de zinc ammoniacal dans ces liqueurs.

(2) Les densités des solutions 3° et 4° n'ont pas été prises: j'ai adopté la moyenne des densités des deux premières solutions.

4° Le liquide, sitôt sa préparation achevée, a été analysé.

| Couche supérieure        |                                                                                            | Couche inférieure        |                                                                                          |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,2425 \\ \text{Zn} = 0,0192 \end{array} \right.$ | 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,279 \\ \text{Zn} = 0,175 \end{array} \right.$ |
| D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 25.44 \\ \text{Zn} = 2.01 \end{array} \right.$    | D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 21.94 \\ \text{Zn} = 13.56 \end{array} \right.$ |

5° On a fait passer un courant d'ammoniaque dans un liquide contenant : sulfate de zinc cristallisé 25 grammes, eau 125 grammes, couche inférieure très petite, pas de cristaux.

| Couche supérieure        |                                                                                             | Couche inférieure        |                                                                                            |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Densité à 6° = 0.9655    |                                                                                             | Densité = 1.2534         |                                                                                            |
| 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,2402 \\ \text{Zn} = 0,02327 \end{array} \right.$ | 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,2735 \\ \text{Zn} = 0,1581 \end{array} \right.$ |
| D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 25.49 \\ \text{Zn} = 2.41 \end{array} \right.$     | D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 22.29 \\ \text{Zn} = 12.61 \end{array} \right.$   |

6° Même genre de préparation que dans le cas précédent : il s'est produit pendant la préparation un abondant dépôt de cristaux, on a légèrement chauffé pour les faire disparaître.

| Couche supérieure        |                                                                                            | Couche inférieure        |                                                                                            |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Densité à 7° = 0.9344    |                                                                                            | Densité = 1.2986         |                                                                                            |
| 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,2554 \\ \text{Zn} = 0,0149 \end{array} \right.$ | 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,2964 \\ \text{Zn} = 0,1827 \end{array} \right.$ |
| D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 27.33 \\ \text{Zn} = 1.59 \end{array} \right.$    | D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 22.83 \\ \text{Zn} = 14.06 \end{array} \right.$   |

7° On a fait passer un courant d'ammoniaque dans un liquide contenant :  $\text{ZnSO}^4$  cristallisé 50 grammes, eau 125 grammes, couche inférieure mêlée à des cristaux.

| Couche supérieure        |                                                                                           | Couche inférieure        |                                                                                            |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Densité à 8° = 0.9307    |                                                                                           | Densité = 1.3043         |                                                                                            |
| 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,2602 \\ \text{Zn} = 0,013 \end{array} \right.$ | 1 <sup>re</sup> renferme | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 0,2972 \\ \text{Zn} = 0,1784 \end{array} \right.$ |
| D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 27.95 \\ \text{Zn} = 1.39 \end{array} \right.$   | D'où %                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^3 = 22.78 \\ \text{Zn} = 13.67 \end{array} \right.$   |

On voit, d'après ces analyses, combien peu de zinc renferme la couche supérieure. Celle-ci ne constitue guère qu'une solution

concentrée d'ammoniaque. Au contraire, dans la couche inférieure, le rapport  $\frac{\text{AzH}^3}{\text{Zn}}$  est très voisin de  $\frac{1}{3}$  et le rapport  $\frac{\text{AzH}^3}{\text{HO}}$  très voisin de  $\frac{1}{4}$ . Dans les cristaux de la couche inférieure le rapport  $\frac{\text{Zn}}{\text{AzH}^3}$  était égal à  $\frac{1}{2}$ .

J'ai ajouté de l'ammoniaque de plus en plus diluée à la couche inférieure jusqu'à rendre le liquide complètement homogène (1) et j'ai trouvé que la liqueur finale renfermait alors 228 grammes environ d'ammoniaque par litre.

Il est facile de produire deux couches bien distinctes en prenant une solution de sulfate de zinc d'une part et une solution d'ammoniaque concentrée d'autre part.

J'ai pris, par exemple, 1<sup>cc</sup>,7 d'une solution de sulfate de zinc saturée à 6° (renfermant 419<sup>gr</sup>,4  $\text{ZnSO}_4$  par litre;  $D=1,414$ ) et j'ai ajouté goutte à goutte et en refroidissant de l'ammoniaque aqueuse (348<sup>gr</sup> = 1 litre). Les premières gouttes de ce dernier réactif occasionnent un précipité blanc bien connu (sulfate basique) bientôt redissous par des additions successives d'ammoniaque. Mais après avoir ajouté 4<sup>cc</sup>,3 d'ammoniaque, le liquide s'est troublé avec production de gouttelettes huileuses se rassemblant au fond du tube. Le liquide total renfermait alors 0<sup>gr</sup>,249  $\text{AzH}^3$  par centimètre cube.

J'ai répété un très grand nombre de fois cette dernière expérience et je suis toujours arrivé à un résultat extrêmement voisin du précédent comme teneur du liquide final en ammoniaque.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la formation de la mannite au moyen de la glucose et de la lévulose (note préliminaire); par M. F.-W. DAFERT (2).

Lorsqu'on oxyde la mannite, on obtient, suivant le réactif oxydant, la température et la durée de l'oxydation, de l'eau et des

(1) De l'ammoniaque pure concentrée contenant, par exemple, 300<sup>gr</sup>  $\text{AzH}^3$  par litre se superpose en effet à la couche inférieure, sans s'y mélanger, en jouant en quelque sorte le rôle de la couche supérieure de toutes mes préparations.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 227.



acides carbonique, formique, mannitique, saccharique, tartrique inactif, et peut être glycolique. En outre, avec la mousse de platine, le permanganate de potassium et l'acide nitrique, on obtient une certaine quantité de *mannitose*. Ce corps possède les propriétés générales des glucoses, comme l'avait indiqué autrefois Gorup-Besanez ; il diffère de la glucose non seulement par son pouvoir rotatoire (qui paraît être très faible et lévogyre ou même nul), mais encore par son action sur les acides chlorhydrique et sulfurique qui le détruisent (ce dernier avec formation d'acide formique), ainsi que par son pouvoir réducteur sur les solutions de Fehling et de Knapp (qui est à celui de la glucose comme 1 est à 1,47).

La mannitose se rapproche au contraire beaucoup plus de la lévulose, avec laquelle elle est peut-être identique. Elle se transforme d'ailleurs en mannite par l'action de l'amalgame de sodium.

En rapprochant de la formation de la mannitose par l'oxydation de la mannite, la formation inverse de la mannite par l'hydrogénation de la glucose, l'auteur est conduit à penser que, dans cette dernière réaction, la mannite ne se forme pas directement aux dépens de la glucose, mais bien aux dépens d'un produit intermédiaire (mannitane ou saccharine) qui prend naissance dans une première phase de cette hydrogénation. AD. F.

**Sur le dédoublement du chlorhydrate de glucosamine ;**  
par M. F. TIEMANN (1).

L'auteur prépare le chlorhydrate de glucosamine, d'après le procédé de Ledderhose, par l'action de l'acide chlorhydrique sur les carapaces et les pinces de homard (voy. *Bull. Soc. Chim.*, t. 37, p. 413, et *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. 13, p. 821). Il insiste sur la difficulté d'éliminer les dernières traces de matières minérales, et en particulier de sulfate de calcium. On peut néanmoins, en opérant avec soin, préparer assez aisément des kilogrammes de chlorhydrate de glucosamine pur. — L'auteur confirme entièrement les résultats de Ledderhose relativement aux sels de glucosamine, et à l'action de l'acide azoteux sur cette base.

*Action de l'acide nitrique.* — On triture le chlorhydrate de glucosamine avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,2, à la tem-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 241.

de 30-40°, et lorsque la dissolution est complète, on évapore par évaporation au bain-marie, en ayant soin d'élévation de température capable de provoquer un dé-tumultueux de vapeurs rutilantes. On reprend le résidu et on fait bouillir la solution avec du carbonate de calcium et précipité, pour éliminer l'acide oxalique. La liqueur décolorée par le noir animal, est enfin précipitée par le sel de calcium ainsi obtenu, purifié par dissolution et précipitation par l'alcool, puis séché à 60-100° a pour la formule  $C^6H^8O^8Ca$ .

Préparé par l'acide oxalique, ce sel fournit un acide de formule  $C^6H^8O^8$ , isomérique avec les acides saccharique et mucique et qui est appelé *isosaccharique*. Le nouvel acide se présente sous forme de cristaux orthorhombiques, fusibles à 185°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il est dextrogyre. Le baryum  $C^6H^8O^8Ba$  forme des croûtes cristallines. Le cuivre  $C^6H^8O^8Cu$  est un précipité cristallin d'un vert

l'argent  $C^6H^8O^8Ag^2$  est un précipité blanc cristallin que l'acide décompose avec formation de miroir.

Le sel  $C^6H^8O^8(C^2H^5)^2$  a été obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur le sel de calcium en suspension dans l'alcool absolu : on obtient des aiguilles enchevêtrées, ayant l'aspect des cristaux de sucre, fusibles à 73°, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, et insolubles dans le chloroforme et la benzène.

Lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps au-dessus de son point de fusion, l'isosaccharique perd de l'eau et de l'acide carbonique, et il se sublime un sublimé blanc et cristallisé d'acide pyromucique.

AD. V.

**L'acide bromhydrique sur les éthers des acides-alcools ;**  
par M. Aug. FOLSING (1).

L'auteur a opéré sur les éthers méthyl- et éthylique des acides éthyl- et éthylglycoliques et des acides méthyl- et éthyliques. Il les a soumis à l'action du gaz bromhydrique et à 100°, et a constaté qu'ils absorbent à froid une quantité d'acide bromhydrique, qui les saponifie lentement à froid et rapidement à chaud, en régénérant les acides éthylglycolique ou salicylique ; ces acides peuvent à

Monatsh. chem. Gesellsch., t. 17, p. 484.

leur tour, par l'action ultérieure de l'acide bromhydrique, perdre les radicaux alcooliques qu'ils contiennent encore et donner enfin les acides glycolique ou salicylique. En d'autres termes, les éthers à fonction double, renfermant les groupes  $\equiv\text{C-OR}$  et  $-\text{CO-OR}$ , sont attaqués d'abord dans le groupe  $\text{CO-OR}$ . AD. F.

**Points d'ébullition des éthers éthyglycoliques et salicyliques;**  
par M. Aug. FOLSING (1).

Nous nous bornons à citer la conclusion à laquelle arrive l'auteur en comparant entre eux les points d'ébullition des éthers méthylque et éthylique des acides méthyl- et éthyglycoliques et méthyl- et éthylsalicyliques.

Dans les éthers des acides alcools (ou acides phénols), la substitution du radical éthyle au radical méthyle dans le groupe  $\text{COOR}$  élève le point d'ébullition de 4 à 6°; elle l'élève de 20° environ, si elle porte sur le groupe  $\equiv\text{C.OR}$ . AD. F.

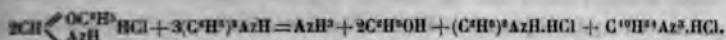
**Action de la chaleur sur les chlorhydrates d'amidines;**  
par M. A. PINNER (2).

L'auteur a étudié la réaction de la diéthylamine sur le chlorhydrate de l'éther formimidique. Une solution alcoolique de diéthylamine (2 mol.) est additionnée d'une molécule de chlorhydrate de l'éther formimidique, et le mélange abandonné à la température ordinaire pendant quelques semaines. On distille ensuite au bain-marie. Il passe de l'ammoniaque, et le résidu laisse déposer par le refroidissement du chlorhydrate de diéthylamine. On filtre alors, on ajoute au liquide 2 volumes d'éther et on refroidit fortement : il se dépose encore du chlorhydrate de diéthylamine, mélangé de prismes brillants, hygroscopiques, fusibles à 125°, qui constituent le chlorhydrate de diéthylformamidine dissymétrique  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \text{HCl}$ . Ce corps est très soluble dans l'alcool. Il donne par le chlorure de platine un sel double d'un jaune rougeâtre, formé de petits prismes fusibles à 208-209° et ayant pour composition  $(\text{C}^5\text{H}^{12}\text{Az}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$ . Les eaux mères d'où on a séparé le chlorhydrate précédent étant abandonnées dans le vide, pour éliminer l'éther, puis reprises par l'eau et additionnées de chlorure de platine, fournissent un précipité de longues aiguilles jaune rougeâtre, fusibles à 153°, ayant pour

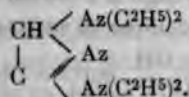
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 486.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 179.

formule  $(C^{10}H^{21}Az^3.HCl)^2PtCl^4$ . Le chlorhydrate de cette nouvelle base est instable et se détruit dès qu'on cherche à l'isoler, avec formation de chlorure d'ammonium et de chlorhydrate de diéthylamine. La réaction de la diéthylamine sur le chlorhydrate de l'éther formimidique peut donc être représentée par l'équation :



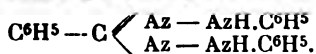
La base  $C^{10}H^{21}Az^3$  aurait, suivant l'auteur, la constitution :



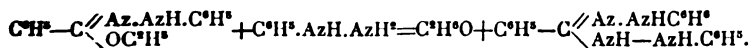
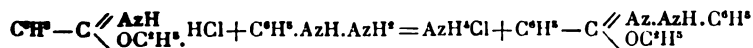
Lorsqu'on chauffe à l'ébullition une solution alcoolique de chlorhydrate de formamidine  $CH \begin{smallmatrix} \swarrow AzH \\ \searrow AzH^2 \end{smallmatrix} .HCl$  il se produit un abondant dégagement d'ammoniaque. L'auteur n'est pas encore parvenu à isoler les autres produits de la réaction. AD. F.

**Action de la phénylhydrazine sur les éthers d'imines azidines ;**  
par M. A. PINNER (1).

La phénylhydrazine réagit sur le chlorhydrate de l'éther benzimidique et fournit la *benzényldiphénylazidine*



Il est probable que cette réaction se passe en deux phases et qu'il se produit tout d'abord un *éther izidique*, comme l'indiquent les deux équations suivantes :



On n'a pas, à la vérité, isolé le terme intermédiaire; mais on a obtenu la *benzényldiphénylazidine* en opérant comme il suit : Une solution alcoolique de 1 molécule de chlorhydrate d'éther benzimidique est additionnée de 2 molécules de phénylhydrazine : il se dépose bientôt du chlorure d'ammonium. On abandonne le tout pendant 24 heures à la température ordinaire, puis on chauffe à une douce température et on filtre chaud. La solution rouge

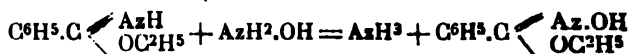
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 182.

foncé ainsi obtenue laisse déposer par le refroidissement des aiguilles rouges très solubles dans la benzine et dans l'alcool chaud : il ne reste plus qu'à purifier par cristallisation dans ces liquides. Le point de fusion n'a pu être déterminé avec exactitude à cause de la couleur foncée du nouveau corps : il est situé vers 170°.

AD. F.

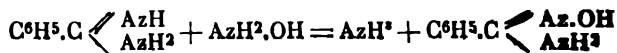
**Action de l'hydroxylamine sur les éthers d'imides et les amidoximes ; par M. A. PINNER (1).**

L'éther benzimidique réagit à froid sur le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique et se transforme en *éther benzoximidique*  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.OH \\ \diagdown OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ , suivant l'équation :



Il suffit d'étendre d'eau le produit de la réaction et d'épuiser ensuite par l'éther, pour obtenir le nouveau corps sous la forme d'un liquide incolore, non distillable. Cet éther devra, par l'action de la potasse diluée, fournir l'*acide benzacidoximique*  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ .

Le chlorhydrate de benzamidime traité par l'hydroxylamine à froid et en solution aqueuse, se convertit en *benzoxamidine*  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.OH \\ \diagdown AzH^2 \end{smallmatrix}$  : il suffit d'épuiser le produit de la réaction par l'éther pour obtenir le nouveau dérivé cristallisé en grandes lamelles fusibles à 80°. La réaction est la suivante :



AD. F.

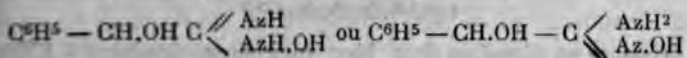
**Action de l'hydroxylamine sur les nitriles ; par M. F. THIEMANN (2).**

*Hydroxylamine et cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque.* — Lorsqu'on agite une solution aqueuse d'hydroxylamine avec une solution étherée de cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque, il se forme bientôt à la surface de séparation des deux liquides des cristaux ayant pour formule  $C^6H^{10}Az^3O^2$  : le nouveau corps est presque insoluble dans l'éther, l'eau froide et la benzine, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool ; il fond à 140° et se décompose un peu au-dessus de cette température avec dégagement de gaz et formation d'aldéhyde benzoïque. Ce

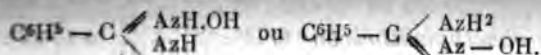
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 184.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 126.

composé n'est pas altéré à froid par les acides chlorhydrique ou sulfurique concentré; il se dissout dans les alcalis comme dans les acides, et présente les allures d'un acide amidé; il forme un chloroplatinate bien cristallisé. Il donne avec l'anhydride acétique un dérivé monoacétylé fusible à 149°, et avec le chlorure de benzoyle un dérivé monobenzoylé fusible à 137°. Sa constitution doit être exprimée par l'une des deux formules



*Hydroxylamine et benzonitrile.* — On chauffe des solutions alcooliques de ces deux corps à 60-80° jusqu'à disparition de l'odeur de benzonitrile, puis on évapore : on obtient des cristaux prismatiques, de formule  $\text{C}^7\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}$ , fusibles à 70° et volatils sans décomposition. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide et dans la ligroïne, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et la benzine. Il se comporte comme un acide amidé et forme un chlorhydrate et un chloroplatinate bien cristallisés. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, avec formation de miroir et dégagement de benzonitrile. La formule ne peut être que l'une des deux suivantes :



AD. 7.

**Synthèse d'un hydrure de diméthylantracène et du diphenyl-éthane par l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure ou le bromure d'éthylidène et la benzine par MM. AL. ANGELBIS et R. ANSCHUTZ (1).**

L'action du chlorure ou du bromure d'éthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium fournit toujours du *diphenyléthane*  $\text{CH}^3 - \text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ , qu'on opère à froid ou à chaud, et quelles que soient les proportions des corps employés. Ce carbure, obtenu antérieurement par M. Silva (voy. t. 36, p. 66, et t. 41, p. 448) est un liquide incolore, doué d'une fluorescence bleue, bouillant à 150° sous une pression de 16 millimètres. Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il se convertit en benzophénone  $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ , bouillant à 170° sous une pression de 15 millimètres.

A côté de ce produit principal de la réaction, on rencontre,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 105.

surtout lorsqu'on opère à froid, une certaine quantité d'un *hydrure de diméthylanthracène*  $C^{16}H^{16} = C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH(CH^3) \\ CH(CH^3) \end{smallmatrix} C^6H^4$

Ce dernier cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 178-179°, très solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool chaud, l'acide acétique bouillant; il se décompose partiellement au-dessus de 350°. Le *picrate*



se présente en aiguilles d'un bleu rougeâtre, fusibles à 170°; il se décompose par l'action de l'eau ou de l'alcool.

Par oxydation complète au moyen de l'acide chromique et solution acétique, l'hydrure de diméthylanthracène se transforme en anthraquinone (1).

AD. F.

**Action du chlorure d'aluminium sur le bromure et le tribromure de vinyle en présence de la benzine; par MM. AL. ANGELINI et R. ANSCHUTZ (2).**

Lorsqu'on fait passer un courant de bromure de vinyle dans la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et chauffée doucement au bain-marie, on obtient comme produit de la réaction: de l'éthylbenzine, du diphenyléthane  $CH^3-CH(C^6H^5)^2$ , et de l'hydrure de diméthylanthracène  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH(CH^3) \\ CH(CH^3) \end{smallmatrix} C^6H^4$ . — Ces corps sont faciles à isoler par distillation fractionnée.

Le tribromure de vinyle, en réagissant dans les mêmes conditions sur la benzine, donne comme produit principal le dibenzyle  $C^6H^5-CH^2-CH^2C^6H^5$ .

AD. F.

**Action des hydrocarbures acétyléniques sur l'oxyde et les sels mercuriques; par M. M. KUTSCHEROFF (3).**

Lorsqu'on fait passer un courant d'allylène dans une solution aqueuse de chlorure mercurique maintenue à la température ordinaire, de l'acide chlorhydrique est mis en liberté et il se dépose un précipité cristallin blanc ayant pour composition



Ce corps est complètement insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid; les acides chlorhydrique et acétique le dissolvent rapide-

(1) Voyez le mémoire de MM. FRIEDEL et CRAFTS, t. 44, p. 322 à 327.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 167.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 13.

rite que si l'on cherche à faire la préparation à chaud, le nitrate mercurique ne se produit pas, et qu'on obtient immédiatement de l'acétone.

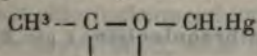
Le bromure mercurique donne avec l'allylène un précipité analogue à celui que fournit le chlorure : sa décomposition avec l'acétone est seulement moins facile. L'iodure mercurique, au contraire, paraît sans action sur l'allylène.

Le sulfate mercurique, en solution acide, donne avec l'allylène un précipité blanc, lourd, volumineux, ayant pour composition  $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 5\text{HgO} \cdot 3\text{C}^3\text{H}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$  : ce corps se dissout, lentement dans l'acide sulfurique, rapidement dans l'acide chlorhydrique, avec formation d'acétone.

L'acétate mercurique fournit avec l'allylène un précipité blanc, de formule  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Hg} \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{C}^3\text{H}^4$ , qui se dissout facilement dans les acides acétique ou chlorhydrique.

Tous les précipités précédents se décomposent par la chaleur en acétone; ils se détruisent également par le brome et par l'iode.

On peut représenter tous ces corps par la formule générale  $\text{X}^2 \cdot p \cdot \text{HgO} \cdot q (\text{C}^3\text{H}^4\text{HgO})$ , en faisant : pour le chlorhydrique  $n=3, p=1, q=2$ ; pour le sulfate,  $n=1, p=2, q=3$ ; pour l'acétate  $n=1, p=1, q=2$ . L'auteur donne à l'appui de cette manière de voir, et en particulier en faveur de l'existence du groupe  $\text{C}^3\text{H}^4\text{HgO}$  une série de développements théoriques que nous ne pouvons reproduire ici : nous nous bornerons à dire que ce groupe  $\text{C}^3\text{H}^4\text{HgO}$  aurait la constitution



ce qui conduirait pour le précipité chlorhydrique par exemple, à



L'éthylacétylène  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ , préparé au moyen de la méthyléthylacétone par l'action successive du perchlorure de phosphore et de la potasse alcoolique, fournit avec une solution aqueuse de chlorure mercurique un précipité abondant ayant pour composition  $3\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot (\text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{HgO})$ .

L'acide chlorhydrique le dissout très vite en le décomposant en régénérant la méthyléthylacétone.

Lorsqu'on agite pendant plusieurs jours de l'oxyde rouge de mercure avec de l'eau en présence d'allylène, on constate que ce gaz est peu à peu absorbé, en même temps que l'oxyde a pris une coloration vert olive.

Il suffit de filtrer et d'épuiser par l'alcool bouillant pour obtenir de beaux cristaux brillants, groupés en étoiles, ayant la composition  $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$ , et sans doute la constitution



Ce composé est doué d'une odeur très pénétrante et très persistante qui rappelle celle de l'hydrogène phosphoré ; il est insoluble dans l'eau ; les acides acétique et chlorhydrique le dissolvent immédiatement avec dégagement d'allylène. Chauffé dans un tube, il fond et se décompose en dégageant des vapeurs à odeur de benzine, et en laissant un résidu de charbon et de mercure.

Lorsqu'on traite une solution alcoolique du composé  $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$  par une solution alcoolique de chlorure mercurique, on obtient un précipité blanc cristallin, insoluble dans l'eau, que les acides dissolvent avec formation d'acétone.

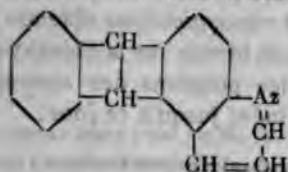
Enfin, outre le procédé de préparation indiqué, le composé  $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$  prend encore naissance par l'action de l'allylène sur une solution alcaline de chlorure mercurique, ou bien sur une solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium. AD. V.

#### Synthèse de l'anthraquinoléine ; par M. G. GRAEBE (1)

En chauffant un mélange d'anthramine, de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique, d'après la méthode générale de synthèse due à Skraup, l'auteur a reproduit l'anthraquinoléine fusible à  $170^\circ$  qu'il avait obtenue autrefois (t. 30, p. 423) par l'action de la poudre de zinc sur le bleu d'alizarine, et à laquelle il a

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 170.

duit par ses travaux antérieurs à attribuer la constitution



AD. F.

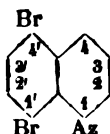
ir la **paradibromoquinoléine**; par M. S. METZGER (1).

l'auteur a préparé synthétiquement une dibromoquinoléine par la méthode générale de Skraup, en chauffant un mélange de dibromaniline, de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique. La réaction terminée, on verse la masse dans l'eau et on la chauffe dans un courant de vapeur d'eau; on entraîne ainsi une certaine quantité de dibromoquinoléine fusible à 127-129°; le résidu de ce corps peut être extrait du produit par le procédé suivant. On neutralise par la soude, on filtre pour séparer des matières résineuses, et on épuise par l'éther: celui-ci abandonne par évaporation une masse cristalline qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant.

La dibromoquinoléine ainsi préparée fond à 127-128°; elle se présente sous forme de longues aiguilles blanches, volatiles sans décomposition, insolubles dans l'eau, les alcalis, les carbonates alcalins, mais solubles dans les acides, l'éther, la ligroïne, la benzine. Le *chlorhydrate*  $C^9H^5Br^2Az.HCl$  forme de petites aiguilles blanches. Le *picrate* est en longues aiguilles jaunes. Le *chromate*  $Br^2Az^2Cr^2O^7H^2$  est une poudre cristalline orangée, que l'eau bouillante dédouble en acide et en base: ce sel peut être employé pour la purification de la base et même pour son extraction de la masse où elle a pris naissance. Le *chloroplatinate*



se présente en fines aiguilles jaune clair, et se décompose par l'eau bouillante en acide chlorhydrique, chlorure de platine et base. D'après son mode de préparation, cette dibromoquinoléine ne doit avoir que la constitution para (1, 1', 4').



Paradibromoquinoléine

Deutsche chemische Gesellschaft, t. 47, p. 186.

L'auteur s'est assuré par une comparaison directe, qu'elle est identique avec l' $\alpha$ -dibromoquinoléine obtenue par La Coste (l. c. p. 512) dans l'action du brome sur le chlorhydrate de quinoléine base dans laquelle les positions des atomes de brome étaient demeurées indéterminées jusqu'à ce jour.

AD. F.

Sur l'acide para-quinoléine-sulfonique; par M. J. HAPPE (1).

Les seuls acides quinoléine-sulfoniques connus jusqu'à ce jour sont les acides ortho (1,1') et méta (1,4').



L'auteur a préparé l'acide para (1,3) en chauffant un mélange d'acide sulfurique, de glycérine, de nitrobenzine d'après la méthode générale de Skraup. L'acide purifié par transformation en sel de baryum se présente en aiguilles incolores, brillantes; très réfringentes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid, assez solubles à chaud dans ces liquides; et renfermant 1 1/2 molécule d'eau de cristallisation; il devient anhydre à 120°, il ne fond pas encore à 260°.

Le sel de potassium  $C^9H^6AzSO^3K$  forme des lamelles brillantes; le sel de sodium  $C^9H^6AzSO^3Na$  cristallise en aiguilles; le sel neutre d'argent  $C^9H^6AzSO^3Ag$  se présente en fines aiguilles blanches; il en est de même du sel acide d'argent  $2C^9H^6AzSO^3Ag.C^9H^6AzSO^3H$ .

Par fusion avec la potasse caustique, l'acide paraquinoléine-sulfonique se convertit en une oxyquinoléine fusible à 193°, qui paraît identique avec la paraoxyquinoléine de Skraup.

AD. F.

Contribution à l'étude de l'acridine; par M. L. MÉDICUS (2).

Une solution d'acridine donne à froid par l'addition d'une solution d'un nitrite alcalin un précipité floconneux jaune, qui cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles jaunes et soyeuses, fusibles à 150-151°, peu solubles dans l'éther et dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, et volatiles avec la vapeur d'eau. Séché à 70-80°, ce corps a pour formule  $2C^{13}H^9Az.AzO^2H.H^2O$ ; séché à la température ordinaire, il paraît

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 191.

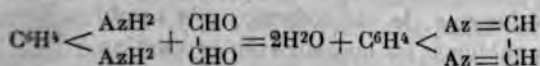
(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 196.

renfermer  $(2C^{13}H^9Az.AzO^2H.H^2O)2H^2O$ . Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, il régénère l'acridine. Les alcalis le dédoublent en acridine et nitrite alcalin : on doit donc l'envisager comme un nitrite d'acridine.

AD. F.

**Sur les quinoxalines :** par M. O. HINSBERG (1).

L'auteur donne le nom de *quinoxalines* à une nouvelle série de bases qui prennent naissance par double décomposition entre les diamines aromatiques et le glyoxal ou les diacétones renfermant le groupe  $-CO-CO-$ , d'après le schéma



Le dérivé qu'il a décrit (t. 39, p. 462 et t. 40, p. 482) sous le nom d'acide anhydramido-oxalytoluidique appartient à cette série de bases et doit, d'après cette nouvelle nomenclature, prendre le nom de dioxytolu-quinoxaline.

**Quinoxaline**  $C^6H^4 < \begin{matrix} Az=CH \\ Az=CH \end{matrix}$  — On chauffe à 50-60° une solution aqueuse d'orthophénylènediamine, et on y ajoute du glyoxal (ou la combinaison bisulfite de ce corps) ; on précipite ensuite par la potasse, on reprend par l'éther, on sèche sur la potasse solide, et on distille. La quinoxaline bout à 220-223° (non corr.) et se prend en une masse fusible à 27°. Elle est très soluble dans l'eau froide, et soluble en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, la benzine.

L'oxalate cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau ; les autres sels sont très solubles.

La quinoxaline donne des précipités blancs avec le nitrate d'argent et le chlorure mercurique. Elle résiste à l'action des oxydants et des réducteurs ; l'acide azoteux ne l'attaque pas ; l'acide nitrique concentré et bouillant paraît la transformer en un dérivé nitré.

**Toluquinoxaline**  $C^6H^3(CH^3) < \begin{matrix} Az=CH(m) \\ Az=CH(p) \end{matrix}$  — On opère comme pour la base précédente en substituant la méta-para-toluylènediamine à l'orthophénylènediamine. La toluquinoxaline est un liquide jaune clair, incristallisable, bouillant à 243-244° (non corr.) ;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 318.

elle n'est pas altérée par l'acide nitreux, ni par les oxydants; les réducteurs la transforment en matières goudronneuses.

L'oxalate  $2C^7H^6.Az^2.C^2H^2.C^2O^4H^2$  cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, et fusibles à 135-136°.

$Az = C.CH^3$

Méthylxytoluinoxaline  $C^7H^6 <_{Az = \overset{|}{C}.OH}$  — Cette base résulte de l'action de l'acide pyruvique sur la méta-para-toluylènediamine en solution aqueuse et à chaud; elle cristallise en aiguilles blanches fusibles vers 220°, solubles dans les acides, dans les alcalis, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, très solubles dans l'alcool; on peut la sublimer en opérant avec précaution.

$Az = C.C^6H^5$

Diphényltoluinoxaline  $C^7H^6 <_{Az = \overset{|}{C}.C^6H^5}$  — On chauffe pendant quelque temps au bain-marie un mélange en proportions moléculaires de métaparatoluylènediamine et de benzile en solution alcoolique, puis on précipite par l'eau. Lamelles blanches à éclat argentin, fusibles à 111°, volatiles sans décomposition, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

$Az = C - C^6H^5$

Diphénylènetoluinoxaline  $C^7H^6 <_{Az = \overset{|}{C} - C^6H^5}$  — On l'obtient en mélangeant une solution alcoolique chaude de métaparatoluylènediamine avec une solution acétique de phénanthrène-quinone: la nouvelle base se précipite en cristaux fusibles à 212-213°, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, très solubles dans la benzine, le chloroforme et l'éther.

AD. F.

Contribution à l'étude de l'hydrazobenzol et de la benzidine;  
par M. D. STERN (1).

$C^6H^4.AzH.C^7H^5O$

Dibenzoylbenzidine:  $\overset{|}{C^6H^4.AzH.C^7H^5O}$  — Ce corps se produit

par l'action du chlorure de benzoyle à 100° sur la benzidine ou sur l'hydrazobenzol: le produit de la réaction est lavé à l'alcool et purifié par cristallisation dans la nitrobenzine bouillante. Il se présente en belles aiguilles ou en lamelles nacrées, insolubles dans l'alcool, l'éther, les acides, les alcalis, l'aniline et le chloro-

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 379.

à une température très élevée, soluble dans la nitrobenzouillante, et insoluble dans les dissolvants ordinaires.

*monoacétylhydrazobenzol*  $C^6H^5.AzH-Az(C^6H^5)C^2H^3O$ . — L'anhydride acétique réagit à froid sur l'hydrazobenzol; la température du mélange s'élève, et l'on obtient une masse cristalline, soluble dans l'eau, les alcalis et les acides, peu soluble dans l'alcool. Cristallisé dans l'alcool bouillant, ce corps se présente sous forme de petites aiguilles blanches, fusibles à  $159^\circ$ . L'anhydride acétique le transforme en diacétylhydrazobenzol; le chlorure de benzoyle le transforme en dibenzoylbenzidine; la chaleur le dédouble en benzol et acétanilide.

AD. F.

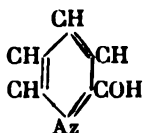
Sur quelques dérivés de la pyridine; par MM. W. KÖNIGS  
et R. GEIGY (1).

*Acide oxypyridine-monocarbonique dérivé de l'acide oxyquinoléique*  $C^6H^3AzO^3$ . — L'acide quinoléique  $C^6H^3Az(CO^2H)^2$  se transforme par la fusion avec la potasse en un acide oxyquinoléique (acide oxypyridine-dicarbonique). Ce dernier, chauffé avec de l'eau à  $100^\circ$ , perd une molécule de  $CO^2$  et se transforme en acide oxypyridine-monocarbonique. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, le produit de la réaction abandonne le nouvel acide en cristaux incolores, fusibles avec décomposition à  $301-302^\circ$ , sublimés sans altération lorsqu'on les chauffe avec précaution. En solution sodique neutre, cet acide précipite à froid les sels de cuivre, de plomb et d'argent, et à chaud les sels de baryum et de calcium. Le sel de plomb cristallise en aiguilles ayant pour formule  $(C^6H^3AzO^3)^2Pb + 2\frac{1}{2}H^2O$ .

de cette base est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, et ne fournit pas de précipité par le chlorure de platine ammoniacal.

En solution aqueuse, l' $\alpha$ -oxypyridine donne par le chlorure ferrique une coloration rouge. Additionnée d'eau de brome, elle fournit un *dérivé dibromé*  $C^5H^3Br^2AzO$ , fusible à 206-207°, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en longues aiguilles blanches.

Suivant les auteurs, l' $\alpha$ -oxypyridine devrait être représentée par la formule de constitution



*Acide pyridine-disulfonique*  $C^5H^3Az(SO^3H)^2$ . — Cet acide prend naissance par l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud sur la pipéridine, comme l'ont récemment indiqué Hoffmann et Königs. Il cristallise en petites aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide acétique, à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le *sel de sodium* cristallise avec  $4H^2O$ ; le *sel de plomb* avec  $4\frac{1}{2}H^2O$ .

Lorsqu'on chauffe à 160-180° le pyridine-disulfonate de baryum avec 3 parties de brome, on obtient une petite quantité d'un corps fusible à 160° et qui paraît être une dibromopyridine.

Lorsqu'on chauffe à 200° un mélange de pyridine-disulfonate de baryum avec trois fois son poids de perchlorure de phosphore, et qu'on soumet ensuite le produit de la réaction à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, on recueille dans le récipient des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau et les alcalis, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, la ligroïne, et qui semblent constituer un mélange de di- et de trichloropyridine. Ce mélange distille sans altération à 180-200°. Par des cristallisations répétées dans l'alcool à 50 0/0, on parvient à isoler une trichloropyridine  $C^5H^3Cl^3Az$  en lamelles brillantes, fusibles à 48°. Les eaux mères abandonnent des aiguilles fusibles à 66-67°, qui n'ont pu être analysées faute de matière.

**Synthèse de la pipéridine et de ses homologues :**

par M. A. LADENBURG (1).

**Méthylpipéridine**  $C^5H^9(CH^3)AzH$ . — Ce corps prend naissance par l'action du sodium sur une solution alcoolique de picoline. L'auteur a employé comme matière première une picoline de l'huile de Dippel, bouillant à 134-139°, et qui paraissait être un mélange d' $\alpha$  et de  $\beta$ -méthylpyridine (2). Le produit de la réaction est distillé et transformé en chlorhydrate, puis en dérivé nitrosé; ce dérivé est décomposé par l'acide chlorhydrique, et le chlorhydrate ainsi purifié est décomposé par la potasse : il ne reste plus qu'à sécher la base sur la potasse solide et à la fractionner. On obtient finalement un liquide incolore, bouillant à 121-124°, très soluble dans l'eau et doué d'une odeur analogue à celle de la pipéridine. Cette base est isomérique avec la méthylpipéridine d'Hofmann  $C^5H^{10}Az.CH^3$ . Le *chlorhydrate* est bien cristallisé et fond à basse température; le *chloroplatinate* forme des lamelles et des aiguilles très solubles; le *chloraure* cristallise et est très soluble dans un excès de chlorhydrate.

**$\gamma$ -Éthylpipéridine**  $C^7H^{15}Az$ . — On obtient cette base par l'action du sodium sur une solution alcoolique de  $\gamma$ -éthylpyridine. C'est un liquide incolore, bouillant à 142-146°, peu soluble dans l'eau et doué d'une odeur analogue à celle de la pipéridine et de la cicutine. Le *chlorhydrate* cristallise en belles aiguilles; le *chloroplatinate* forme de grandes lamelles; le *chloraure* n'a pas été obtenu cristallisé.

AD. F.

**Identité entre la pipéridine synthétique et la pipéridine dérivée de la pipérine :** par MM. A. LADENBURG et C.-F. ROTH (3).

Les auteurs ont récemment fait connaître une synthèse de la pipéridine par l'action du sodium sur une solution alcoolique de pyridine. Ils ont depuis préparé une certaine quantité de cette base synthétique et ont pu l'identifier avec la pipéridine dérivée de la pipérine par les caractères suivants : les deux bases, synthétique et naturelle, ont le même point d'ébullition, 105-107°, la même densité (0,8814 pour la première, et 0,8810 pour la seconde), la même odeur; elles sont toutes deux très solubles dans l'eau et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 388.(2) Cette fraction renferme, en effet, comme l'a montré M. Weidel, une petite quantité de  $\beta$ -picoline, dont le point d'ébullition est situé à 140-141°

W. A.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 513.



se carbonatent très rapidement au contact de l'air. Elles fournissent, par le nitrite de sodium en solution chlorhydrique, des nitrosopipéridines bouillant, l'une à 114-117°, et l'autre à 114,5-117°. Enfin elles donnent, par l'action du sulfure de carbone, le même pipérylsulfocarbamate de pipéridine :  

$$\text{CS} \begin{cases} \text{Az.C}^8\text{H}^{10} \\ \text{SH.AzH.C}^8\text{H}^{10} \end{cases}$$
 découvert autrefois par Cahours, fusible à 172°, cristallisant dans le système clinorhombique avec les mêmes formes et les mêmes angles dans les deux cas. AD. V.

**Sur l'acétyl-pyrrol et le pseudo-acétyl-pyrrol ;**  
 par MM. CIAMICIAN et DENNSTEDT (1).

On chauffe pendant six heures à reflux 50 grammes de pyrrol, 300 grammes d'anhydride acétique et 60 grammes d'acétate de soude fraîchement fondu. On distille dans le vide au bain-marie. Le résidu est traité par un courant de vapeur d'eau ; il passe d'abord une huile plus lourde que l'eau, puis un corps qui se solidifie par le refroidissement ; à ce moment on cesse de distiller et on reprend le résidu par l'eau bouillante et le noir animal ; on filtre ; par le refroidissement il se dépose des aiguilles de plusieurs centimètres de longueur, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Ce corps est identique à la substance décrite par R. Schiff (2), qu'on obtient en traitant le pyrrol par l'anhydride acétique.

Cette substance n'est pas le véritable acétyl-pyrrol ; il donne un sel argentique, dont la formule est :



En oxydant par le permanganate ce pseudo-acétyl-pyrrol, on obtient un acide dont la formule est  $\text{C}^4\text{H}^3(\text{CO}.\text{COOH})(\text{AzH})$ . Cet acide est peu stable ; il cristallise dans la benzine en aiguilles jaunâtres, fusibles à 74-76° en se décomposant. Cet acide est hydraté ; il perd son eau dans le vide sur l'acide sulfurique.

L'acide anhydre commence à se décomposer vers 113-115° sans présenter un point de fusion bien net. Il est peu soluble dans l'eau froide ; ses dissolutions sont colorées en rouge intense par le chlorure ferrique.

Les propriétés du pseudo-acétyl-pyrrol prouvent qu'il renferme l'acétyle dans le noyau et un groupe imide inaltéré. Il résiste, en

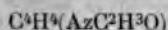
(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 13, p. 455.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1500.

effet, complètement à l'action de la potasse bouillante, contrairement aux assertions de R. Schiff.

Le véritable acétyl-pyrrol se forme toutefois dans l'action de l'anhydride acétique sur le pyrrol : c'est le liquide qui passe d'abord avec les vapeurs d'eau dans la préparation du pseudo-acétyl-pyrrol.

On le prépare d'une manière plus avantageuse en traitant le pyrrol-potassium par une dissolution étherée de chlorure d'acétyle; la réaction est très énergique. On distille l'éther au bain-marie, on ajoute de l'eau, et on entraîne le produit par un courant de vapeur d'eau. On dessèche avec du chlorure de calcium et on fractionne. L'acétyl-pyrrol passe à 177-178°. Ce corps est liquide; il est doué d'une odeur caractéristique, qui diffère totalement de celle du pseudo-acétyl-pyrrol. Traité à l'ébullition par la potasse aqueuse, il se scinde nettement en pyrrol et en acide acétique; cette réaction lui assigne la formule :



*Pseudo-acétyl-pyrrol monobromé.* — On traite le pseudo-acétyl-pyrrol par la quantité théorique de brome en dissolution acétique; au bout de quelque temps il se dépose des cristaux blancs, qu'on lave avec un peu d'acide acétique; on dessèche dans le vide sur de la chaux et on dissout dans l'alcool; on verse dans l'eau, on filtre et on épuise par l'éther le liquide filtré, on évapore et on fait cristalliser le résidu à plusieurs reprises dans l'eau bouillante. Le pseudo-acétyl-pyrrol inattaqué, qui est plus soluble, reste dans les eaux mères.

Le dérivé monobromé cristallise en aiguilles fusibles à 107-108°.

*Pseudo-acétyl-pyrrol dibromé.* — Ce corps se forme à côté du dérivé monobromé dans l'opération décrite plus haut. On l'obtient comme ci-dessus en employant la quantité double de brome. On le purifie par cristallisation dans l'alcool, il forme de petites aiguilles blanches, fusibles à 143-144°.

*Pseudo-acétyl-pyrrol pentabromé.* — Il se forme comme les précédents en employant un excès de brome et en chauffant légèrement au bain-marie. Par le refroidissement, il se dépose à l'état cristallisé. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Il fond à 200°. On ne parvient pas à remplacer le sixième atome d'hydrogène du pseudo-acétyl-pyrrol par du brome.

Les auteurs attribuent à ces dérivés bromés les formules suivantes :

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| Dérivé monobromé. . . . . | $C^4H^2Br(C^2H^2O)AzH$  |
| — dibromé. . . . .        | $C^4HBr^2(C^2H^2O)AzH$  |
| — pentabromé. . . . .     | $C^4Br^3(C^2HBr^2O)AzH$ |

G. DE B.

**Études sur les composés de la série du pyrrol. — Dérivés du pyrocolle ; par MM. CIANICIAN et SILBER (1).**

*Action du brome sur le pyrocolle.* — En chauffant le pyrocolle  $C^{10}H^6Az^2O^2$  (2) avec du brome en excès en tube clos à  $100^\circ$ , on obtient une masse jaune, qu'on traite par de l'acide acétique pour enlever les impuretés. Il reste une poudre d'un jaune clair, qu'on fait cristalliser en la chauffant sous pression à  $130^\circ$  avec de l'acide acétique cristallisable.

On obtient alors de petites aiguilles jaunes, insolubles dans l'alcool, l'éther et les dissolvants usuels.

Ce corps est du pyrocolle tétrabromé. Il se décompose à  $250^\circ$  sans fondre.

Traité par la potasse bouillante, il paraît donner un acide carbopyrrolique dibromé.

*Perchlorure de pyrocolle perchloré*  $C^{10}Cl^6(Cl^8)Az^2O^2$ . — Ce corps s'obtient par l'action du  $PCl^5$  sur le pyrocolle. On purifie le produit par cristallisation dans l'acide acétique et dans l'éther.

Ce dérivé perchloré, traité par l'acide acétique et le zinc en poudre, fournit de l'acide carbonique et une substance volatile avec les vapeurs d'eau, qui se solidifie sous forme d'une masse blanche, cristalline; on la purifie par cristallisation dans la ligroïne bouillante.

Ce corps est constitué par du pyrrol tétrachloré  $C^4Cl^4AzH$ ; il fond à  $110^\circ$  en se décomposant; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau.

Le pyrrol tétrachloré est un corps peu stable, très volatil; son odeur rappelle celle du tribromophénol. Il se décompose spontanément en donnant une masse noire carbonatée.

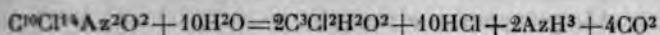
L'acide sulfurique donne lieu à une réaction très caractéristique; il dissout d'abord la matière en se colorant en rouge brun,

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 43, p. 403.

(2) *Bull.*, t. 35, p. 77.

L'addition de quelques gouttes d'eau fait naître une coloration violette qui vire au vert par l'addition d'une grande quantité d'eau.

Le perchlorure de pyrocolle perchloré, traité par l'eau en vase clos à 130°, fournit de l'acide  $\alpha$ -dichloroacrylique de Bennet et Hill; la réaction est exprimée par l'équation suivante :



*Action de l'acide acétique étendu sur le chlorure de pyrocolle perchloré.* — On chauffe à l'ébullition la substance avec de l'acide acétique cristallisable et assez d'eau pour donner un trouble permanent; il se dégage de l'acide carbonique et du HCl; on distille dans le vide; le résidu formé de paillettes jaunâtres est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de longues aiguilles, fusibles à 179°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Ce corps a pour formule  $\text{C}^4\text{Cl}^2\text{O}^2\text{AzH}$ ; il paraît être constitué par l'imide dichloromaléique ou dichlorofumarique; on a probablement affaire au premier de ces corps.

On obtient le même produit en traitant la succinimide par le chlore à une température de 160-170°; il se dégage HCl et on obtient un sublimé cristallin qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante. Il reste dans les eaux mères un corps qui cristallise en paillettes fusibles à 181°; ce corps est constitué par un dérivé monochloré que l'on peut aisément transformer en imide dichlorée par l'action du chlore.

La potasse aqueuse transforme l'imide dichlorée en un acide  $\text{C}^4\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O}^4$  avec dégagement d'ammoniaque. Cet acide chauffé fournit un anhydride  $\text{C}^4\text{Cl}^2\text{O}^3$  qui cristallise en lamelles incolores, fusibles à 119-120°.

L'acide en question présente toutes les propriétés de l'acide dichloromaléique avec lequel il est probablement identique.

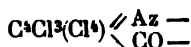
L'imide dichloromaléique, traitée par l'eau en vase clos à 125°, se transforme en acide  $\alpha$ -dichloroacrylique, fusible à 85-86°, identique à celui obtenu directement par l'action de l'eau sur le pyrocolle.

*Synthèse du pyrrol tétrachloré.* — On chauffe pendant 8 heures, à 160°, 3 grammes d'imide dichloromaléique avec 12 gr. de  $\text{PCl}^3$  et on versant la masse dans l'eau, on obtient, par la distillation à la vapeur, une huile lourde à odeur piquante; on épuise par l'éther et on traite le corps obtenu par l'acide acétique et la poudre de zinc. On distille dans un courant de vapeur d'eau; il passe une

huile qui ne tarde pas à se solidifier dans le réfrigérant ; on purifie la substance par cristallisation dans la ligroïne.

Le corps ainsi préparé est identique au *pyrrol tétrachloré* obtenu avec le pyrocolle.

En résumé, les auteurs admettent dans le chlorure de pyrocolle perchloré le groupement atomique



Ils pensent, en outre, que l'on pourra réaliser la synthèse directe du pyrrol en partant de l'imide maléique ou fumarique.

G. DE B.

**Sur les nitrosophénols ; par M. H. GOLDSCHMIDT (1).**

*Benzoquinon-oxime*  $\text{C}^6\text{H}^4.\text{O}.\text{AzOH}$ . — L'hydroxylamine en solution alcaline réduit la quinone à l'état d'hydroquinone ; mais si l'on opère en solution chlorhydrique neutre suffisamment diluée, on obtient le benzoquinon-oxime. On abandonne pendant 12 heures, à la température ordinaire, un mélange d'une partie de quinone, 300 parties d'eau et une partie de chlorhydrate d'hydroxylamine ; on décolore par le noir animal et on épuise par l'éther. Celui-ci abandonne par évaporation des aiguilles blanches, très altérables à l'état humide, et qui se décomposent en détonant à  $125^\circ$ . L'auteur s'est assuré, par l'étude des propriétés de ce corps et de son produit d'oxydation (para-nitrophénol), qu'il est identique avec le *para-nitrosophénol*.

*$\beta$ -Naphtoquinon-oxime*  $\text{C}^{10}\text{H}^6.\text{O}.\text{AzOH}$ . — On chauffe pendant une demi-heure à l'ébullition une solution alcoolique de  $\beta$ -naphtoquinone avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, puis on précipite par l'eau et on fait recristalliser le produit dans l'eau bouillante. On obtient de belles aiguilles jaunes à  $152^\circ$ , fusibles en jaune dans l'alcool, en brun dans les alcalis, en rouge dans l'acide sulfurique concentré.

Chauffé à  $130^\circ$  avec de l'alcool, du chlorhydrate d'hydroxylamine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, le  $\beta$ -naphtoquinon-oxime

se convertit en un corps de formule 
$$\begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^4 - \text{C} = \text{Az} \\ | \quad \quad | \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{C} = \text{Az} \end{matrix} \bigg\rangle \text{O},$$
 cristallisé en aiguilles jaune clair, fusibles à  $78^\circ$  et insolubles dans les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 213.

alcalis; ce dernier dérivé peut être isolé facilement; il suffit de précipiter par l'eau le produit de la réaction.

Le  $\beta$ -naphthoquinon-oxime est identique par ses propriétés avec le  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naphthol; l'auteur a constaté que ce  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naphthol fournit également le dérivé  $C^{10}H^6Az^2O$ , fusible à  $78^\circ$ .

AD. F.

Sur quelques éthers du nitroso-phénol; par M. J.-F. WALKER (1).

*Nitroso-phénol-sodium*  $C^6H^4(AzO)(ONa)$ . — On ajoute 1 molécule de phénol et 1 molécule de nitrate d'amyle à une dissolution alcoolique concentrée d'éthylate de sodium. Il se forme ainsi le dérivé sodique du phénol nitrosé qui se dépose en cristaux; on filtre à la trompe, on lave à l'éther et on dessèche le produit sur des plaques poreuses.

*Benzoylnitrosophénol*  $C^6H^4(AzO)OCO.C^6H^5$ . — Ce corps constitue des aiguilles jaunâtres, fusibles à  $165-175^\circ$ . On l'obtient en faisant agir à froid le chlorure de benzoyle sur le corps précédent mis en suspension dans l'éther. On évapore l'éther, on traite le résidu par l'eau et le carbonate de soude et on achève la purification en faisant cristalliser dans le chloroforme ou l'alcool.

*Éthyl-carbonyl-nitrosophénol*  $C^6H^4(AzO)(OCO.OC^2H^5)$ . — Se prépare comme le dérivé benzoylé au moyen d'éther chloroxy-carbonique. Il cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à  $109^\circ$ .

*Méthyl-carbonyl-nitrosophénol*  $C^6H^4(AzO)OCO.OCH^3$ . — Se prépare comme le précédent. Il cristallise en prismes jaunes, fusibles à  $135^\circ$ .

*Acétylnitrosophénol*. — Le chlorure d'acétyle réagit aisément sur le nitrosophénol sodique; il se forme un dérivé acétylique peu stable dont on n'a pas poursuivi l'étude.

On obtient des produits analogues avec la mono-nitroso-résorcine de Fèvre.

Cette dernière substance se prépare très commodément en opérant de la manière suivante.

On mélange une dissolution alcoolique concentrée de 1 molécule d'éthylate de sodium et de 1 molécule de résorcine avec 1 molécule de nitrate d'amyle. Au bout de quelques instants, la masse se solidifie par suite de la formation de nitroso-résorcine;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 399.

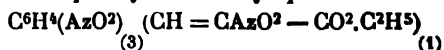
il suffit de laver le produit à l'éther pour enlever l'alcool amylique et pour obtenir la nitroso-résorcine dans un état de pureté suffisant.

G. DE B.

**Sur un mode de formation du cyanure de paramidebenzyle,**  
par H. P. FRIEDLÄNDER (1).

En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'éther *p. m-trophényl-nitroacrylique*, on obtient surtout de la *para-amidophénylalanine*. A côté de ce corps, il se forme jusqu'à 30 0/0 d'une base  $C^6H^4Az^2$  constituée par du cyanure de *p-amidobenzyle*  $C^6H^4(CH^2.CAz)_{(1)}(AzH^2)_{(1)}$ ; le reste  $C-AzO^2$ , s'est donc transformé en CAz par réduction.

*L'éther métanitrophényl-nitroacrylique*



traité d'une manière analogue, fournit du cyanure de *méta-amidobenzyle*.

G. DE B.

**Combinaisons de la sulfo-urée ;** par M. B. RATHKE (2).

Le chlorure cuivreux se combine avec la sulfo-urée et fournit trois dérivés :

$6CSAz^2H^4 + Cu^2Cl^2$ . — Ce corps peut être obtenu par plusieurs méthodes : 1° On ajoute une solution étendue de chlorure cuivreux à une solution bouillante de sulfo-urée tant que le précipité qui se forme tout d'abord se redissout ; puis on fait bouillir quelques instants, on filtre, et on abandonne à la cristallisation ; 2° on fait digérer du chlorure cuivreux avec une solution de sulfo-urée jusqu'à dissolution ; 3° on chauffe de la tournure de cuivre avec une solution de sulfo-urée en ajoutant de temps à autre de l'acide chlorhydrique : le cuivre se dissout avec dégagement d'hydrogène. On obtient finalement de grands cristaux quadratiques incolores et très réfringents : leur solution aqueuse est alcaline ; elle fournit par les alcalis ou les carbonates alcalins des précipités blancs qui noircissent rapidement avec formation de  $Cu^2S$  ; le zinc en précipite le cuivre à l'état métallique.

$2CSAz^2H^4 + CuCl^2 + H^2O$ . — On ajoute à une solution étendue et froide de sulfo-urée du chlorure cuivrique jusqu'à coloration bleuâtre : il se fait un précipité blanc, insoluble dans l'eau, formé d'aiguilles microscopiques.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 236.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 237.

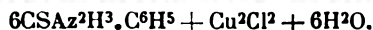
$4\text{CSAz}^2\text{H}^4 + \text{CuCl}^2$ . — On l'obtient en faisant bouillir avec de l'eau un mélange des deux sels précédents : il cristallise en aiguilles plates que l'eau bouillante dédouble en régénérant les deux sels primitifs.

La sulfo-urée se combine de même avec le chlorure cuivreux, et fournit un dérivé de composition  $5\text{CSAz}^2\text{H}^4 + \text{Cu}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ , cristallisé en aiguilles incolores et soyeuses, et auquel Prätorius Seidler avait attribué la formule  $2\text{CSAz}^2\text{H}^4 \cdot \text{CuSO}^4$ . Ce corps prend naissance : 1° lorsqu'on précipite une solution de sulfo-urée ; 2° lorsqu'on verse du sulfate cuivrique dans une solution de sulfo-urée tant que le précipité formé d'abord se redissout, et qu'on abandonne à la cristallisation la solution filtrée.

Le nitrate cuivrique donne également avec la sulfo-urée une combinaison cuivreuse incolore et cristallisée ; mais elle est instable et ses solutions se décomposent rapidement avec dépôt de soufre.

On peut aussi obtenir des combinaisons cuivreuses de sulfo-urée et d'acide carbonique ; le sel  $6\text{CSAz}^2\text{H}^4 + \text{Cu}^2\text{Cl}^2$  donne par le carbonate de sodium un précipité blanc amorphe, renfermant du cuivre et de l'acide carbonique ; mais ce composé brunit rapidement avec formation de  $\text{Cu}^2\text{S}$ . D'autre part, lorsqu'on abandonne de la tournure de cuivre avec une solution de sulfo-urée au contact de l'air, le cuivre se recouvre peu à peu d'aiguilles incolores qui font effervescence avec les acides avec dégagement de  $\text{CO}^2$ .

La *monophénylsulfo-urée*, traitée à chaud par le chlorure cuivrique, fournit du phénylsénévol et un liquide huileux qui cristallise par refroidissement : purifié par cristallisation dans l'alcool, le nouveau dérivé se présente en aiguilles incolores, orthorhombiques, fusibles à  $143-145^\circ$ , ayant pour composition



Il prend encore naissance lorsqu'on fait bouillir la phénylsulfo-urée avec de l'eau et du chlorure cuivreux ou avec le composé  $2\text{CSAz}^2\text{H}^4 + \text{Cu}^2\text{Cl}^2$ , et qu'on fait cristalliser dans l'alcool le résidu insoluble dans l'eau.

La *diphénylsulfo-urée* fournit également avec le chlorure cuivreux une combinaison cristallisée en aiguilles blanches solubles dans l'alcool chaud.

Suivant l'auteur, tous les dérivés cuivreux précédents doivent être rapprochés des combinaisons d'or  $2\text{CSAz}^2\text{H}^4 \cdot \text{AuCl}$  et de



platine,  $2\text{CSAz}^2\text{H}^4.\text{PtCl}^2.\text{HCl}$  décrites autrefois par Reynolds. Tous ces corps doivent être envisagés non comme des sels doubles résultant de combinaisons moléculaires, mais comme des sels simples de sulfo-urées substituées et renfermant un atome de métal dans la molécule.

Dans cette hypothèse, l'auteur a cherché à établir si l'atome de métal est uni au soufre ou à l'azote, et il a cherché pour cela à substituer l'éthyle au métal : on devait obtenir dans le second cas

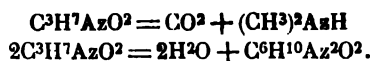
le dérivé  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{AzI}^2 \end{smallmatrix}$  et dans le premier cas le corps  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH}.\text{H} \\ \text{S}.\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ .

Il a chauffé les combinaisons de la sulfo-urée avec les chlorures d'argent et de plomb,  $2\text{CSAz}^2\text{H}^4.\text{AgCl}$  et  $2\text{CSAz}^2\text{H}^4.\text{PbCl}^2$ , avec de l'iodure d'éthyle : il a obtenu dans tous les cas comme produit final l'iodéthyl-sulfo-urée  $\text{CSAz}^2\text{H}^4.\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ , identique avec celle qui se produit par l'union directe de l'iodure d'éthyle et de la sulfo-urée.

AD. F.

Contribution à l'étude de la sarcosine ; par M. F. MYLON (1).

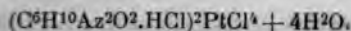
Lorsqu'on chauffe de la sarcosine dans une cornue, elle commence à fondre à  $210-215^\circ$ , et la fusion est complète à  $220^\circ$ . En même temps, il se dégage de l'acide carbonique, et il distille de l'eau et de la diméthylamine. Le résidu peut être à son tour distillé sans décomposition ultérieure et fournit ainsi des cristaux prismatiques, incolores, fusibles à  $149-150^\circ$ , extrêmement solubles dans l'eau, ayant pour formule  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2$ . La décomposition de la sarcosine par la chaleur se fait donc suivant les deux équations.



Le corps  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2$  est l'anhydride de la sarcosine. Ce corps bout vers  $350^\circ$  ; il est neutre au papier, ne se combine pas avec l'acide chlorhydrique, et paraît identique avec le produit obtenu par Traube (t. 39, p. 336) dans l'action du chlorure de cyanogène sur la sarcosine.

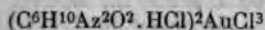
En traitant cet anhydride par une solution chlorhydrique de chlorure de platine, on obtient un chloroplatinate, cristallisé en grandes lames hexagonales renfermant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 286.



Par cristallisation dans l'alcool, ce sel se convertit en prismes clinorhombiques, de composition  $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ . C'est ce dernier sel que Traube envisageait comme anhydre, en lui attribuant la constitution  $(\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$  et en considérant l'anhydride de la sarcosine comme ayant la formule  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3$ .

L'anhydride de la sarcosine forme un *chloraurate*



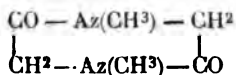
cristallisé en aiguilles prismatiques; il fournit également un *chloromercurate* cristallisé en grands prismes peu solubles, qui n'a pas été analysé.

Traité par l'eau de brome, il donne un produit d'addition instable, cristallisé en prismes rouges, qui perdent peu à peu leur brome à l'air.

Il régénère la sarcosine par l'ébullition avec les acides chlorhydrique et sulfurique, ainsi que par la fusion avec la potasse.

Oxydé par le permanganate de potassium, il donne de l'acide oxalique et de la diméthylloxamide  $\text{CH}^3.\text{AzH}.\text{CO}-\text{CO}-\text{AzH}.\text{CH}^3$  fusible à 117°. La sarcosine ne fournit dans ces conditions que les acides carbonique, azoteux et azotique avec des traces d'acide oxalique.

D'après les faits qui précèdent, l'auteur attribue à l'anhydride de la sarcosine la constitution :



AD. F.

## REVUE DES BREVETS.

**1639. — Procédé d'extraction de l'aluminium.** — MM. SEYMOUR, à Wolcotville (Connecticut) et W. BROWN, à New-York; représentés par M. W. Lake, Southampton Buildings London (Middlesex). — 17 janvier 1884. — Ce procédé a pour but l'extraction de l'aluminium de ses minerais, et, en particulier du kaolin, en mettant à profit la propriété qu'a l'alumine de distiller assez facilement en présence du zinc. Le mélange qu'on soumet à la distillation est composé de la manière suivante :

|                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| Kaolin desséché . . . . .        | 60 parties. |
| Minerai de zinc grillé . . . . . | 60 —        |
| Matière carbonacée . . . . .     | 120 —       |
| Chlorure de sodium. . . . .      | 3 —         |

On obtient ainsi un alliage de zinc et d'aluminium. On peut séparer l'aluminium soit en distillant l'alliage à une température suffisante pour volatiliser le zinc et insuffisante pour entraîner l'aluminium, soit en mettant à profit la séparation par densité qui se produit quand on imprime un mouvement circulaire rapide à l'alliage en fusion.

8285. — *Préparation continue d'air plus riche en oxygène que l'air atmosphérique.* — M. A. STAMM, à Leadville, Colorado (Etats-Unis); représenté par M G. Redfern, 4, South street, Finsbury (Middlesex). — 27 mai 1884. — Ce brevet est relatif à la description d'un appareil dans lequel on fait absorber de l'air sous pression à un dissolvant (eau mélangée d'une petite quantité de glycérine ou d'huile) et dont on chasse ensuite les gaz dissous.

1995. — *Extraction de l'aluminium de ses minerais.* — M. EMERSON FOOTE, à New-York, représenté par M. H. GAUSDEN, Australian avenue (London). — 19 avril 1883. — Le premier procédé décrit par l'inventeur n'est qu'une *modification* de celui usité. La bauxite ou le minerai d'aluminium employé est calciné avec 10 0/0 de fluorure double de potassium et de sodium et du spath fluor. On pulvérise la masse après refroidissement et après l'avoir mélangée à du charbon, on en fait des boulettes qui sont séchées et calcinées. On les soumet, à chaud, à l'action d'un courant de chlore qui convertit l'aluminium en chlorure. On fait arriver sur celui-ci, placé dans une cornue chauffée, de la vapeur de sodium qui met l'aluminium en liberté.

Dans un autre procédé l'inventeur réduit directement le fluorure d'aluminium par la vapeur de sodium. La bauxite est calcinée avec son poids de spath-fluor; on pulvérise, on mélange, à du charbon et à des chlorures de sodium et de potassium. Ce mélange est converti en boulettes qu'on sèche et sur lesquelles on fait arriver au rouge un courant de vapeur de sodium.

Le gérant : G. MASSON.

SÉANCE DU 27 FÉVRIER 1885.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

ont nommés membres résidants : MM. VLASTO, CHENEL et  
RTHAL.

ont présentés pour devenir membres résidants : MM. ALBERT  
1, 45, rue de Trévis; JULES WOLFF, 11, rue Blanche, par  
FERNBACH et FAUCONNIER. Sont présentés pour devenir  
membres non résidants : MM. DE LACRE, préparateur à l'Univer-  
sité de Louvain, par MM. HENRY et ECHSNER; FRISCHMANN, 11,  
rue de la Harpe, par MM. ISTRATI et VIENNE. M. le Président adresse  
ses remerciements à M. SCHEURER-KESTNER qui a fait devant la  
Société une conférence sur NICOLAS LE BLANC. M. le Président  
annonce que la séance générale aura lieu au Conservatoire des  
arts et métiers; les expériences seront faites dans les labora-  
toires de MM. les professeurs AIMÉ GIRARD et DE LUYNES.

ROUX a étudié l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur  
la naphthaline monobromée  $\alpha$ . Il a pu ainsi la transformer par-  
tiellement en naphthaline monobromée  $\beta$ , dont il décrit les prin-  
cipales propriétés. Il se produit en même temps dans cette réac-  
tion une petite quantité de naphthalines dibromées. En chauffant  
le toluène et de la naphthaline bromée avec du chlorure d'alu-  
minium, il a obtenu de la naphthaline et du toluène bromé.

FRIEDEL et CRAFTS, en traitant l'orthodichlorobenzine par  
le chlorure de méthyle en présence du chlorure d'aluminium, ont  
essayé de préparer la tétraméthylbenzine encore inconnue. Mais

M. LOUGUININE fait observer que cet éther est connu longtemps ; il en a analysé des échantillons fournis par la KAHLBAUM, et en a mesuré la chaleur de combustion.

M. GECHSNER distingue l'ortho- et la paratoluidine par tion d'Anderson. Il entretient la Société des réactions des iodométhylates de différentes dipyridines ; il a étudié de l'eau bouillante sur les chloroplatinates et les chlorures alcaloïdes.

M. SCHUTZENBERGER rend compte, pour prendre date, de quelques résultats obtenus avec le cyanogène :

1° Le cyanogène absolument pur peut être conservé indéfiniment, à la température ordinaire, dans des vases scellés et bouchés avec soin, sans subir la moindre transformation partielle. Les composés solides et bruns (paracyaniques). La lumière directe ou diffuse est sans action.

2° Sous l'influence de la moindre trace d'humidité, on constate au bout de très peu de temps un dépôt noir, plus ou moins abondant, à la surface interne du vase.

3° Lorsque l'on chauffe rapidement à la lampe d'émailleur, à un de ses points et à la température du ramollissement du verre de Bohême, un tube en verre de Bohême rempli de cyanogène sec, étiré à une de ses extrémités en pointe fine et ouverte, on voit se former des deux côtés du cercle chauffé un anneau blanc, que la chaleur fait disparaître et qui paraît être un produit de condensation spécial du cyanogène.

On n'a pu jusqu'ici recueillir assez de cette substance pour la soumettre à l'analyse.

En effet, en cherchant à augmenter la dose de ce produit blanc, en chauffant pendant longtemps un tube rempli de cyanogène sec et enveloppé d'une gaine en platine, on constate la formation de deux anneaux bruns, à droite et à gauche de la partie chauffée ; en même temps les parois internes du tube sont fortement attaquées et dépolies. Celles-ci sont devenues opaques, grisâtres, rugueuses, et de nombreuses bulles se sont formées dans l'intérieur du verre, surtout à la partie supérieure qui ne reçoit directement l'action de la flamme du bec.

4° Le paracyanogène bien préparé avec le cyanure de mercure, par la méthode ordinaire modifiée par M. Troost contient toujours de l'hydrogène, en proportions assez sensibles, malgré les soins apportés à la dessiccation du cyanure de mercure em-

entièrement absorbable par la potasse et laisse un résidu de  
centièmes d'azote.

Le paracyanogène formé par l'action de l'effluve électrique  
cyanogène sec se distingue nettement de celui que donne  
le mercure, par sa solubilité dans l'alcool et dans les  
solvants dans l'ammoniaque.

Les faits qui feront l'objet de recherches ultérieures ten-  
tent de prouver qu'il existe plusieurs états de condensation du

SCHUTZENBERGER montre plusieurs tubes qui ont servi à ses

Il a observé que les tubes de verre étaient attaqués  
de la même manière dans l'action de l'hydrogène sur le chlo-  
rure de mercure.

WYROUBOFF fait remarquer que les tubes de M. SCHUTZEN-  
BERGER modifiés non seulement à l'intérieur où le cyanogène  
est en contact avec le verre, mais encore à l'extérieur, où ils  
sont en contact avec le platine qui les recouvrait.

Est-il attaqué, dans le sens propre du mot, c'est-à-dire  
chimiquement, comme il l'est par l'action des acides, de  
la vapeur d'eau à forte pression? M. WYROUBOFF

répond pas. Le verre lui paraît être devenu bulleux, rappe-  
lant la structure bien connue de certaines obsidiennes ou des  
verres qui ont été fondus à une température peu élevée; ces  
verres et ces verres refondus à des températures très  
élevées redeviennent homogènes et parfaitement vitreux sans  
rien perdu de leur substance.

DAMOUR et BOUSSINGAULT (*Ann. de ch. et ph.* (4), XXIX,

bonique par exemple, qui ne s'échappe que pendant la solidification ou à une température très élevée. C'est ainsi qu'en chauffant le verre dans des creusets perméables aux gaz, comme ceux de platine ou mieux de charbon, le verre est toujours fortement bulleux lorsqu'il n'a pas été maintenu pendant longtemps à une très haute température. Les bulles mêmes que M. SCHUTZENBERGER a observées dans ces tubes peuvent donc se comprendre sans qu'il soit besoin d'admettre une action particulière du cyanogène sur le verre. Reste à expliquer la présence de l'arsenic que M. SCHUTZENBERGER a constatée; ceci est plus difficile, car nous ne savons pas d'une façon précise à quel état l'arsenic se trouve dans le verre. S'il s'y trouvait à l'état d'arsénite alcalin, la chaleur le transformerait en arséniate et de l'arsenic se dégagerait; ce dégagement même suffirait à expliquer l'état bulleux du verre. Pourquoi avec d'autres gaz le résultat n'a-t-il pas été le même? Mais la température et le temps de chauffe ont-ils été identiques? Les mêmes tubes ont-ils été expérimentés avec les autres gaz et avec le cyanogène? M. WYROUBOFF croit, en résumé, qu'avant de se prononcer sur cette intéressante question de l'action du cyanogène sur le verre, il importe d'étudier tous les détails du phénomène et, notamment, la structure microscopique du verre modifié des tubes.

M. LE CHATELIER pense que les bulles produites dans les tubes de verre de M. SCHUTZENBERGER sont dues aux réactions mutuelles de gaz solubles dans le verre ramolli ( $C^2Az$ ,  $O$ ,  $HO$ ) qui donnent naissance à des gaz moins solubles ( $CO$ ,  $CO^2$ ). C'est un phénomène analogue à celui qui se produit dans l'action de l'hydrogène sur le fer; ce gaz soluble dans le métal va réduire l'oxyde de fer interposé en donnant de la vapeur d'eau qui produit les soufflures. On reproduit très facilement des verres bulleux en chauffant dans une flamme oxydante un verre calcaire enfumé.

M. MAUMENÉ dit que lorsqu'on réduit le chlorure d'argent par l'hydrogène dans des tubes de verre, ceux-ci présentent des altérations analogues. A une haute température, la potasse ou la soude des verres prennent l'état de vapeurs, et les altérations bulleuses se produisent.

M. WYROUBOFF fait remarquer que le phénomène cité par M. MAUMENÉ est exact, mais que le dégagement des alcalis à l'état de vapeurs a lieu à une température supérieure à celle des expériences de M. SCHUTZENBERGER.

M. ECHENET présente un mémoire de M. SCHEURER-KESTNER sur la combustion des pyrites de fer et sur la fabrication de l'acide sulfurique.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

La composition des gaz de la combustion des pyrites de fer (1) (suite) et sur la Tour de Glover; par M. SCHEURER-KESTNER.

Les nouvelles analyses que j'ai faites sur les gaz provenant de la combustion de la pyrite de fer ont confirmé les résultats que j'ai communiqués à la Société chimique à la fin de l'année dernière. Presque toujours ces gaz renferment de l'acide sulfurique formé, provenant d'anhydride qui s'est produit dans la four combustion. Sur treize analyses nouvelles et qui ont porté sur gaz recueillis pendant plusieurs heures, une seule a donné un résultat négatif. Les analyses n<sup>os</sup> 16 à 20 proviennent des gaz pris dans la même conduite des fours que celles du mois de décembre. Les huit dernières ont porté sur des gaz puisés sur des fours du même système (fours à étages, système Malétra) et provenant de la combustion de la pyrite menue ou en poussière, appartenant à un autre atelier. Enfin le tableau renferme, sous les n<sup>os</sup> 14 et 15, deux analyses provenant des expériences du mois de décembre et qui n'ont pas figuré dans celui que j'ai déjà publié.

| Numéro de l'expérience. | Durée de la prise de gaz.      | Acide sulfureux dans 100 volumes. | Anhydride sulfurique sur 100 acide sulfureux. |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 14                      | 5 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> | 7.3                               | 2.8                                           |
| 15                      | 7. "                           | 7.5                               | 5.8                                           |
| 16                      | 9. "                           | 6.5                               | 1.2                                           |
| 17                      | 8. "                           | 6.6                               | 1.0                                           |
| 18                      | 5.10                           | 8.3                               | 0.0                                           |
| 19                      | 5.55                           | 9.9                               | 2.8                                           |
| 20                      | 7.20                           | 6.2                               | 8.4                                           |
| 21                      | 4.45                           | 8.2                               | 3. "                                          |
| 22                      | 5.05                           | 9.0                               | 6.8                                           |
| 23                      | 5.30                           | 7.6                               | 0.4                                           |
| 24                      | 5. "                           | 11.3                              | 0.8                                           |
| 25                      | 5.10                           | 7.7                               | 1.0                                           |
| 26                      | 3. "                           | 8.7                               | 2.5                                           |
| 27                      | 6.15                           | 8.7                               | 9.3                                           |
| 28                      | 5.45                           | 7.6                               | 4.1                                           |



Comme on le voit, à l'inspection de ce tableau, la quantité d'anhydride qui se forme est des plus irrégulières; et, contrairement à ce que je croyais pouvoir conclure de mes premières analyses, il ne paraît pas y avoir de rapport entre la teneur des gaz en acide sulfureux et la quantité d'anhydride qu'ils renferment. Ce n'est, du reste, pas surprenant qu'il en soit ainsi pour des gaz qui sont puisés dans une conduite alimentée par un assez grand nombre de fours. Si l'on voulait étudier cette question spécialement d'une manière plus complète, il faudrait puiser les gaz dans un seul et même four et non dans la conduite générale.

Maintenant qu'il est bien établi que les gaz produits par la combustion de la pyrite renferment de l'anhydride sulfurique en quantités qui ne sont pas négligeables, on peut se demander ce que devient ce corps dans la suite de la fabrication; et il est facile d'expliquer comment il se fait que, dans les gaz, on trouve non pas l'anhydride, mais de l'acide sulfurique hydraté.

Les liquides acides qui se condensent dans les conduites des gaz gazeux de la combustion de la pyrite, non seulement ne renferment pas d'anhydride, mais encore sont hydratés plus que ne l'est l'acide sulfurique à 66°. Généralement ils ont entre 58° et 62° Baumé. C'est une expérience que j'ai faite à maintes reprises, à une époque où la tour de Glover n'était pas encore employée et où les gaz de la combustion des pyrites traversaient, avant leur entrée dans les chambres de plomb, de longs tuyaux ou des réfrigérants, destinés à diminuer leur température. Jamais l'acide condensé dans ces tuyaux ou dans ces réfrigérants n'atteignait 66°. Ce fait s'explique aisément. L'humidité normale de l'air qui alimente les fours, additionnée à l'humidité, ou l'eau hygrométrique des pyrites, sont plus que suffisantes pour abaisser le titre de l'acide sulfurique au-dessous de 66°.

En supposant que l'air, au moment où il pénètre dans les fours à pyrites, ait une température de 10°, et qu'il soit saturé à moitié, le poids de la vapeur contenue dans un mètre cube sera d'environ 4<sup>gr</sup>,500. Or il faut compter, en moyenne, 4<sup>mc</sup>,500 d'air par kilogramme de pyrites donnant 470 grammes de soufre à l'état d'acide sulfureux. Ces 4<sup>mc</sup>,500 renferment 20 grammes d'eau, capables de transformer en acide sulfurique monohydraté une quantité d'anhydride représentant 33<sup>gr</sup>,500 de soufre ou environ 7,5 0/0 de l'acide sulfureux ou du soufre brûlé.

Avec de l'air à 25° qui renferme, à moitié saturé 11<sup>gr</sup>,400 de

deur d'eau par mètre cube, ou 5<sup>es</sup>,300 pour les 4<sup>mes</sup>,500, il y aura une quantité suffisante d'eau, pour hydrater 90 grammes de soufre à l'état de monohydrate sulfurique ou 19 0/0 de l'acide sulfureux, quantité que nous n'avons jamais trouvée à l'état d'anhydride.

Ainsi l'air seul renferme une quantité d'eau suffisante pour provoquer l'hydratation de tout l'anhydride qui se forme dans les fours. Mais cela serait-il insuffisant qu'il existe une autre source d'hydratation dans l'humidité des pyrites.

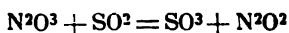
J'ai fait prélever un échantillon moyen sur un tas de pyrites paraissant dans un état de siccité suffisant pour obtenir une bonne combustion. Il renfermait 2 0/0 d'humidité, ou 20 grammes par kilogramme de pyrites. Ces 20 grammes viennent s'ajouter aux 20 grammes et 51<sup>es</sup>,300 ci-dessus et nous avons alors :

|                                                               | Air à 10° | Air à 25° |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
|                                                               | gr.       | gr.       |
| Vapeur d'eau dans l'air par<br>kilog. de pyrite brûlée. . . . | 20.000    | 51,300    |
| Eau hygrom. de la pyrite . .                                  | 20.000    | 20.000    |
| Eau totale . . . .                                            | 40.000    | 71.300    |

Comme on le voit, il y a une quantité d'eau suffisante pour hydrater bien au delà du monohydrate, tout l'anhydride qui se forme dans les fours.

Il me reste à examiner la question de savoir ce que devient cet acide sulfurique dans la suite des opérations. Il est évident qu'il doit se condenser, sinon en totalité, du moins pour la plus grande partie, dans la tour de Glover. De prime abord cela semble tout naturel, les fabricants d'acide sulfurique qui emploient les pyrites menues de Saint-Bell, savent que l'acide sulfurique qui sert à l'alimentation du Glover, augmente régulièrement de quantité et qu'au bout d'un certain temps, variable avec la puissance, c'est-à-dire le volume intérieur de la tour de Glover, il est nécessaire d'enlever de l'acide afin d'en maintenir le poids dans les limites déterminées. En règle générale, on alimente la tour de Glover avec l'acide provenant du condenseur de Gay-Lussac ; et qui fait la navette entre le Gay-Lussac et la tour de Glover ; on y ajoute, suivant la puissance d'évaporation du Glover, une certaine quantité d'acide des chambres ayant environ 50° Baumé (de manière à obtenir au bas de la tour de Glover de l'acide concentré à 60-62°) ou même de l'eau en proportions définies, et limitées par le bon

fonctionnement des chambres. En opérant ainsi, on est obligé, de temps en temps, d'enlever une certaine quantité d'acide afin d'éviter son accumulation. Mais il reste à déterminer l'origine de cet acide qui vient augmenter la quantité constante destinée à alimenter la tour de Glover, ainsi que la proportion dans laquelle il se forme. M. Vorster (1), il y a onze ans, a publié des expériences faites en Angleterre dans un des établissements de M. Muspratt. M. Vorster est arrivé à cette conclusion, que l'acide se forme dans la tour de Glover, aux dépens de l'acide azoteux de l'acide provenant du Gay-Lussac :



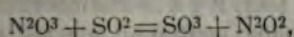
J'ignore quel est le genre de fours à pyrites employé par M. Vorster dans ses expériences, et quelle était la nature des pyrites brûlées. Mais il résulterait de ses expériences que les gaz des fours à pyrites de l'usine Muspratt ne renfermaient ni anhydride ni hydrate sulfuriques, tandis que ceux qui proviennent des fours à pyrite à étages et des pyrites menues de Saint-Bell, en renferment des quantités considérables, comme je l'ai démontré (2).

M. Vorster a, du reste, fait ses expériences sur un Glover qui n'a que peu de rapport avec ceux qui sont employés en France, dans les usines bien montées. Ainsi il indique pour une consommation de 8,900 kilogrammes de pyrites renfermant 48 0/0 de soufre, une évaporation de 1,400 kilogrammes d'eau en 24 heures, tandis que l'une des tours de Glover de l'usine de Thann provoque, pour une consommation de 5,500 kilogrammes seulement de pyrites, une évaporation de 3,432 kilogrammes d'eau. M. Vorster s'appuyant sur des expériences de laboratoire dont il ne donne pas le détail, exprime l'opinion que « dans la tour de Glover il ne peut se former que de très petites quantités d'acide sulfurique », et il s'appuie sur la composition du gaz avant et après la tour de Glover, ainsi que sur la quantité d'acide azoteux, qui s'est trouvé dans l'acide pompé sur la tour et provenant du condenseur de

(1) *Polytechnischer Journal*, 1874, 3, p. 411.

(2) Non seulement M. Vorster nie la production d'une quantité importante d'acide sulfurique dans la tour de Glover, mais il semble résulter d'une de ses expériences que la tour de Glover fournirait moins d'acide qu'elle n'en reçoit, ce que M. Vorster attribue à l'évaporation de l'acide lui-même dans la tour et à son passage dans la chambre de plomb.

ree, 6 analyses : entre 7.80 et 8.20 0/0 ; moyenne 8 0/0 ;  
 e sulfureux à la sortie, 6 analyses : entre 6.87 et 7.12 0/0 ;  
 enne 7.05 0/0. Ainsi il y a une différence de  $8.05 - 7.00 = 1.05$   
 ide sulfureux entre les gaz qui entrent dans le Glover et  
 gaz qui en sortent. M. Vorster compare cette différence qui  
 répresente de l'acide sulfurique formé dans le Glover à ce que  
 ne le calcul, en supposant que tout l'acide azoteux de l'acide  
 Jay-Lussac a transformé de l'acide sulfureux en acide sulfu-  
 e. Or, dit-il, on a introduit dans la tour de Glover une quan-  
 d'acide azoteux correspondant d'après la formule,



7 kilogrammes d'acide sulfurique  $\text{SO}^3$ , par jour. Cette quan-  
 d'acide sulfurique correspond à 388 kilogrammes d'acide sulfu-  
 qui ont dû disparaître dans les gaz sortant de la tour de Glo-  
 puisqu'elle a été transformée en acide sulfurique. La totalité  
 l'acide sulfureux introduit dans la tour de Glover étant de  
 0 kilogrammes par jour, les gaz doivent perdre dans leur pas-  
 e par la tour 388 sur 8,010 ou 4.84 0/0 de leur acide sulfureux  
 omme à leur entrée ils en renfermaient 8 0/0, ils ne doivent  
 , à leur sortie, en contenir que 7.62 0/0. Jusque-là il n'y a  
 d'objections à faire au raisonnement de M. Vorster. Mais  
 me, au lieu de trouver 7.62 0/0 d'acide sulfureux à la sortie  
 Glover, il en a trouvé seulement 7.05, il donne sur cette diffé-  
 e l'explication suivante : les gaz, en sortant de la tour, ont  
 le température et renferment, d'après une analyse, 4,74 0/0  
 leur d'eau : donc leur volume est augmenté de 4.74 0/0 et

tour de Glover il ne se forme pas d'acide sulfurique en dehors de celui qui provient des composés nitrés.

Cette conclusion ne me semble pas absolument justifiée. D'abord, les analyses du gaz faites par M. Vorster avant et après Glover n'ont pas été exécutées de manière à ne laisser planer aucun doute sur leur signification. Comme je l'ai démontré, pour obtenir des résultats dignes de confiance, il est indispensable d'obtenir la moyenne vraie des produits gazeux pendant plusieurs heures. Il faudrait que la composition des gaz avant et après la tour de Glover fût établie par des prises de gaz de longue durée, faites en même temps, avant et après la tour, ce que M. Vorster n'a pas fait. En second lieu je ne saisis pas les raisons qui engagent M. Vorster à tenir compte de la quantité de vapeur d'eau qui se trouve dans les gaz à leur sortie de la tour de Glover, car j'ignore si réellement il a fait l'analyse du gaz à 75°, et M. Vorster, de son côté, d'autre part, aucun compte de l'eau renfermée dans les gaz entrant dans la tour. Il y a là une incertitude due, sans doute, à l'absence de détails suffisants sur les analyses faites par M. Vorster (1). Enfin malgré les calculs de M. Vorster, il reste encore un déficit de 0.20 d'acide sulfureux qui pourrait bien provenir d'acide sulfurique formé dans la tour de Glover.

M. Vorster n'a donc pas établi péremptoirement qu'il ne se forme pas d'acide sulfurique dans la tour de Glover ; ses expériences, en constatant un déficit de 0.20 d'acide sulfureux ou de près de 3 0/0 de la quantité totale, tendraient plutôt à prouver le contraire.

S'il ne se formait pas d'acide sulfurique dans la tour de Glover ou s'il ne s'y condensait pas d'acide formé dans les fours, on ne comprendrait pas comment il se fait que l'adjonction d'une pareille tour à des chambres de plomb en augmente considérablement la capacité de production. Or tous les fabricants d'acide sulfurique ont pu faire cette remarque que l'adjonction d'une tour de Glover à un système de chambres de plomb a pour effet d'en augmenter la capacité de production, de 10 à 20 0/0, suivant la puissance de la tour.

Les expériences dont je vais rendre compte ont été entreprises dans le but de déterminer d'une manière directe la quantité d'acide

(1) Je n'ai eu à ma disposition que le travail publié par le *Polytechnisches Journal*, qui est peut-être un abrégé du travail original.

qui se forme ou se condense dans une tour de Glover construite dans les meilleures conditions connues et de chercher si l'augmentation de la capacité productive des chambres de plomb attelées à une tour de Glover ne correspond pas à la quantité d'acide sulfurique qui se forme ou se condense dans la tour.

*Première expérience :* Pendant 16 jours on a maintenu à une quantité fixe l'acide sulfurique servant à l'alimentation du Glover et des différents autres réservoirs et appareils de l'un des systèmes de chambres de plomb de Thann. A cet effet on a déterminé chaque jour la quantité excédante d'acide sulfurique et l'on en a additionné le total. On a eu soin de remettre les appareils, le 16<sup>e</sup> jour dans l'état où ils étaient le premier jour, en ce qui concerne la quantité d'acide sulfurique qu'ils renfermaient. Nous avons obtenu de cette manière, pour une production totale de 96,000 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°, 15.152 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° formés dans la tour de Glover, ou 15.7 0/0.

*Deuxième expérience.* Cette expérience a été faite par une méthode indirecte. Nous avons déterminé la quantité d'acide sulfurique qui s'est condensé dans les chambres de plomb. Connaisant le rendement des pyrites consommées, la différence entre le chiffre de ce rendement et celui de l'acide condensé dans les chambres représente l'acide qui s'est formé (ou condensé) dans la tour de Glover.

|                                                                  |                    |
|------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Acide sulfurique 66° produit.....                                | 48.300 kilogrammes |
| Acide sulfurique 66° condensé dans<br>les chambres de plomb..... | 40.378             |
| Différence ou acide formé dans le<br>Glover.....                 | <u>7.922</u>       |

soit 16.3 0/0

Ces expériences sont concluantes. J'en ai fait encore d'autres ; toujours elles m'ont donné un résultat analogue.

Ainsi il est bien établi que dans la tour de Glover sur laquelle ont porté ces expériences et avec l'emploi de pyrite menue ou en poussière de Saint-Bell (Rhône), il s'y forme ou s'y condense une quantité d'acide sulfurique qui représente 15 à 17 0/0 de l'acide total produit. Mais pour s'en rendre un compte plus exact, il faut y ajouter l'acide sulfurique qui s'échappe de la tour de Glover à l'état de vapeur et est entraîné par les produits gazeux qui se rendent dans les chambres ; ou, du moins la quantité qui s'en condense dans les tuyaux de communication de la tour de

Glover avec les chambres de plomb, si l'on veut connaître le travail complet opéré par la tour de Glover. C'est ce que j'ai fait, en mesurant l'acide condensé dans le tuyau pendant des durées déterminées. L'acide recueilli de cette manière a représenté, dans trois expériences successives 2 à 2 1/2 0/0 de l'acide sulfurique total produit.

Ainsi l'acide sulfurique produit et condensé dans la tour de Glover, additionné à la quantité de cet acide qui se condense dans le tuyau de communication et que nous pouvons considérer comme faisant corps avec la tour de Glover, représente entre 17 et 19 0/0 de l'acide total produit.

Or c'est précisément la proportion qui représente l'augmentation de production des chambres due à l'adjonction de la tour de Glover. Sans Glover, les chambres produisaient en 24 heures 6,000 kilogrammes d'acide calculé à 66°; avec Glover leur production s'est élevée à 7,280 kilogrammes. La différence  $7,280 - 6,000 = 1,280$  représente 17.50/0 de l'acide total produit dans le deuxième cas. Tel est donc l'allègement apporté dans l'usine de Thann, par l'emploi de la tour de Glover au travail des chambres de plomb.

Il reste à rechercher quelle est l'origine de l'acide sulfurique qui se produit avant l'arrivée des gaz dans les chambres de plomb et se condense dans la tour de Glover. D'après les expériences qui précèdent et d'après les analyses des gaz, cette origine est au moins de deux espèces. La source principale en est probablement dans la formation de l'anhydride pendant la combustion de la pyrite, car nous en avons trouvé jusqu'à 9 0/0. M. Vorster admet qu'il s'en forme une certaine quantité par la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux. Enfin, il n'y a aucune raison pour admettre l'inaction des gaz les uns sur les autres dans les parties supérieures du Glover où ils se trouvent comme dans les chambres de plomb, dans les conditions voulues pour la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

L'acide sulfurique fourni par la tour de Glover et dont la production et la condensation permettent d'augmenter de 15 à 20 0/0 la production des chambres de plomb, a donc une double origine. La moitié environ y arrive toute formée et se dissout dans l'acide sulfurique qui coule dans la tour; l'autre moitié est formée par l'action des produits azotés sur l'acide sulfureux dans la tour elle-même. Ainsi se trouve expliquée de la manière la plus simple l'action favorable de la tour de Glover sur la capacité de production des chambres de plomb.

**Sur la production de quelques hydrocarbures aromatiques ;**par **M. R.-D. SILVA.**

Après la découverte de la méthode générale de synthèse des hydrocarbures aromatiques par MM. Friedel et Crafts, j'ai annoncé, à plusieurs reprises, la production d'un certain nombre de ces composés, dont, cependant, l'étude un peu détaillée n'a pu être effectuée jusqu'à ce jour à cause de mes occupations dans l'enseignement.

La notice préalable dans laquelle j'indiquais l'obtention de ces hydrocarbures n'ayant pas eu, peut-être, une publicité suffisante pour empêcher d'autres chimistes d'instituer des expériences déjà réalisées par moi, je crois devoir rappeler aujourd'hui les essais que j'ai exécutés, et indiquer les produits obtenus, de façon à me réserver le droit d'achever une étude commencée, qui m'a déjà coûté à la fois beaucoup de travail et beaucoup de temps.

Le premier hydrocarbure obtenu, l'isopropylbenzine, a été le résultat de l'action du chlorure d'isopropyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium. J'ai ensuite rencontré ce cumène parmi les produits secondaires d'opérations relatives à l'obtention d'autres hydrocarbures, toutes les fois que l'on se plaçait dans des conditions spéciales et surtout que l'on opérait un peu en grand. Ces résultats m'ont paru présenter assez d'intérêt pour m'engager à poursuivre mes expériences dans cette direction, de façon à pouvoir isoler les différents composés qui se forment pour en faire une étude détaillée. Ces raisons, et celles que j'ai indiquées tout d'abord, me semblent suffisantes pour justifier le désir de terminer moi-même l'ensemble d'expériences, dont je vais indiquer les premiers résultats.

**Isopropylbenzine :**  $C^6H^5.\beta.C^3H^7$ . — Cet hydrocarbure a été obtenu :

1° *Directement* : a. En faisant agir le chlorure d'isopropyle sur la benzine (1).

b. En faisant agir le chlorure de propyle normal sur la benzine (2).

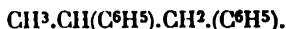
(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouvelle série, t. 28, p. 529, 1877; et *Revue scientifique de Paris*, 2<sup>e</sup> série, 7<sup>e</sup> année, p. 821, 1878. (Conférence de M. Friedel faite au laboratoire de M. Wurtz, à la Faculté de médecine).

(2) Ma première expérience relative à l'action du chlorure de propyle normal sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, a été effectuée le 11 dé-

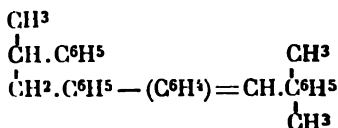


2° Indirectement et comme produit secondaire :

a. En faisant agir le chlorure d'allyle sur la benzine, expérience qui a fourni comme produit principal le diphénylpropane



L'isopropylbenzine formée dans cette réaction peut être considérée comme le résultat de la perte du reste ( $\text{C}^6\text{H}^4$ ) subie par la molécule du diphénylpropane :



b. Dans la réaction du méthylchloracétol de M. Friedel



et du propylène monochloré de l'acétone, sur la benzine, réaction qui a fourni, comme produit principal, un diphénylpropane



isomérique avec le précédent (1).

*Propriétés de l'isopropylbenzine.* — Cet hydrocarbure constitue un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur assez suave, et bouillant entre 151-152° (celui provenant du chlorure d'isopropyle), ayant les densités suivantes :

$$\begin{array}{l} D_0 = 0,8776 \\ D_{25} = 0,8577 \end{array}$$

cembre 1878 et se trouve consignée page 151 de mon registre de laboratoire N°1. Je croyais devoir obtenir par ce moyen la propylbenzine  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ , mais ce fut en vain que je cherchai à établir un caractère différentiel entre le produit provenant du chlorure de propyle et celui obtenu avec le chlorure d'isopropyle, quoique le premier possède un point d'ébullition plus élevé de près de 2 degrés.

J'ignorais, lors de mes expériences, le fait du changement du radical propyle ( $\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ ) en radical isopropyle ( $\text{CH}^3.\text{CH}.\text{CH}^2$ ) sous l'influence du chlorure d'aluminium, l'expérience de MM. Kékulé et Schrötter sur la transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle n'ayant été publiée qu'au commencement de 1880 (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 12, p. 2279, 1879).

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouvelle série, t. 34, p. 674; Wurtz, *Supplément au Dictionnaire*, 1<sup>re</sup> partie, p. 562; et *Congrès d'Alger de l'Association française pour l'avancement des sciences*, p. 350, 1881.

Cet hydrocarbure a fourni à l'analyse les résultats suivants :

|                                             |                      |
|---------------------------------------------|----------------------|
| I. — Matière employée à l'analyse . . . . . | 0 <sup>g</sup> ,2465 |
| Gaz carbonique obtenu . . . . .             | 0,8177               |
| Eau . . . . .                               | 0,2312               |
| II. — Matière employée . . . . .            | 0,2515               |
| Gaz carbonique . . . . .                    | 0,8313               |
| Eau . . . . .                               | 0,2283               |
| III. — Matière employée . . . . .           | 0,2797               |
| Gaz carbonique . . . . .                    | 0,9250               |
| Eau . . . . .                               | 0,2557               |

|              | I     | II    | III   | Calculé pour la formule<br>$C^{10}H^8.C^2H^2$ |
|--------------|-------|-------|-------|-----------------------------------------------|
| Carbone. . . | 90,04 | 90,14 | 90,02 | 90,00                                         |
| Hydrogène .  | 10,42 | 10,08 | 10,15 | 10,00                                         |

L'hydrocarbure provenant du chlorure de propyle normal et qui bout entre 152,5-153°,5 a pour densités :

$$\left. \begin{array}{l} D_0 = 0,87798 \\ D_{25} = 0,85766 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{. . . . .} \\ (1) \end{array} \quad D_0 = 0,87798 \quad (2)$$

J'ai analysé aussi ce dernier cumène et obtenu les résultats suivants :

a. *Provenant de l'alcool fourni par M. Rousseau :*

|                                  |                      |
|----------------------------------|----------------------|
| I. — Matière employée . . . . .  | 0 <sup>g</sup> ,2645 |
| Gaz carbonique . . . . .         | 0,8678               |
| Eau . . . . .                    | 0,2372               |
| II. — Matière employée . . . . . | 0,2615               |
| Gaz carbonique . . . . .         | 0,8635               |
| Eau . . . . .                    | 0,2370               |

|              | I      | II    |
|--------------|--------|-------|
| Carbone. . . | 89,479 | 90,05 |
| Hydrogène .  | 9,955  | 10,07 |

b. *Provenant de l'alcool fourni par M. Kahlbaum :*

|                                 |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| I. — Matière employée . . . . . | 0 <sup>g</sup> ,2930 |
| Gaz carbonique obtenu . . . . . | 0,9690               |
| Eau . . . . .                   | 0,2661               |

(1) L'hydrocarbure qui présentait ces densités a été préparé avec un alcool propylique fourni par M. Kahlbaum, de Berlin.

(2) L'échantillon employé pour la détermination de cette densité provenait d'un hydrocarbure préparé avec de l'alcool propylique fourni par la maison Rousseau de Paris et cédé par M. Isidore Pierre.

|                                 |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| II. — Matière employée. . . . . | 0 <sup>g</sup> ,2791 |
| Gaz carbonique. . . . .         | 0 ,9254              |
| Eau . . . . .                   | 0 ,2535              |

|              | I     | II    |
|--------------|-------|-------|
| Carbone. . . | 90,19 | 90,42 |
| Hydrogène .  | 10,00 | 10,09 |

*Diisopropylbenzine* :  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \beta.C^3H^7 \\ \beta.C^3H^7 \end{smallmatrix}$  — Cet hydrocarbure a été obtenu comme produit secondaire dans l'action du chlorure d'isopropyle (1) et du chlorure de propyle sur la benzine.

Je ne sais pas si les produits de ces deux provenances sont ou non identiques :

α. Celui provenant du chlorure d'isopropyle est incolore, doué d'une odeur qui rappelle celle de l'isopropylbenzine, mais est plus agréable. Dans une opération, j'en ai obtenu 22 grammes bouillant entre 200-205°. J'ai estimé à 202° son point d'ébullition sous la pression de 759 millimètres.

Une analyse de cet hydrocarbure, faite le 3 octobre 1878, a fourni les résultats suivants :

|              |            |
|--------------|------------|
| Carbone. . . | 88,545 0/0 |
| Hydrogène .  | 11,250     |

provenant de :

|                                 |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| Matière employée. . . . .       | 0 <sup>g</sup> ,3023 |
| Gaz carbonique obtenu . . . . . | 0 ,9815              |
| Eau . . . . .                   | 0 ,3060              |

La formule :  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{smallmatrix}$  exige :

|              |           |
|--------------|-----------|
| Carbone. . . | 88,89 0/0 |
| Hydrogène .  | 11,11     |

β. L'hydrocarbure correspondant et provenant du chlorure de propyle normal est aussi doué d'une odeur agréable, mais plus agréable. J'en ai obtenu (au mois de juillet 1879) une quantité assez notable, bouillant après un grand nombre de distillations fractionnées, entre 204 et 208°, sous la pression de 759 millimètres, la température du laboratoire étant de 22°,5. J'ai estimé à 206° le point d'ébullition de cet hydrocarbure.

(1) *Bulletin de la société chimique de Paris*, nouvelle série, t. 28, p. 522, 1877.

*Isopropylloluène* :  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \beta.C^3H^7 \end{smallmatrix}$ . — J'ai préparé ce composé en faisant agir le chlorure d'isopropyle sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium (1), et peut-être aussi en faisant réagir le chlorure de propyle normal sur le toluène (2).

*Propriétés de l'isopropyle-toluène.* — Cet hydrocarbure constitue un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur semblable à celle du cymène du camphre. Il bout entre 172-173°, sous la pression ordinaire, et présente les densités suivantes :

$$D_0 = 0,86948 \text{ (densité à zéro)}$$

$$D_{25} = 0,86211 \text{ " à } 25^\circ$$

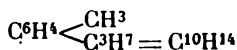
L'analyse de ce produit a fourni les résultats suivants :

|               | I     | II    | III   |
|---------------|-------|-------|-------|
| Carbone. . .  | 89,78 | 89,91 | 89,88 |
| Hydrogène . . | 10,57 | 10,63 | 10,63 |

provenant de :

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| I. — Matière employée. . . . .   | 0,2840 |
| Gaz carbonique obtenu . . . . .  | 0,9350 |
| Eau . . . . .                    | 0,2703 |
| II. — Matière employée. . . . .  | 0,2755 |
| Gaz carbonique obtenu . . . . .  | 0,9083 |
| Eau . . . . .                    | 0,2637 |
| III. — Matière employée. . . . . | 0,2693 |
| Gaz carbonique. . . . .          | 0,8876 |
| Eau . . . . .                    | 0,2578 |

La théorie exige, pour la formule



Carbone. . . 89,55

Hydrogène . . 10,45

(1) *Bulletin de la société chimique de Paris*, nouvelle série, t. 39, p. 193, 1878; et *Revue scientifique de Paris*, 2<sup>e</sup> série, 7<sup>e</sup> année, p. 821, 1878.

(2) Ma première expérience relative à l'action du chlorure de propyle normal sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, a été effectuée le 28 juillet 1879. Je crois avoir annoncé au Congrès d'Alger, en 1881, la production d'un cymène obtenu par ce moyen, quoique je constate maintenant que le procès-verbal de la section n'en fasse pas mention. L'échantillon de ce produit, que je possède et que je présente aujourd'hui à la Société, a figuré parmi les produits exposés par M. Friedel lors de sa conférence faite devant la Société chimique le 26 avril 1884.

*Propriétés du cymène provenant de l'action du chlorure de propyle normal sur le toluène.* — Ce cymène constitue un liquide incolore, réfringent, doué d'une odeur fort agréable, entièrement différente de celle du cymène du camphre. Il bout entre 180° et 182°, sous la pression ordinaire.

Je n'en ai pas fait d'autres déterminations; mais il est bon de consigner ici, en attendant que j'en complète l'étude, les différences qu'il présente avec l'isopropyltoluène.

Il est clair que l'hydrocarbure dont il est question peut très bien renfermer le radical propyle transformé, la différence de propriétés observée pouvant être due aux positions occupées par les groupes alcooliques dans le noyau benzène. C'est une question qui, peut-être, pourra être élucidée plus tard.

J'ajouterai, en terminant, que dans l'action du chlorure d'isopropyle sur le toluène, il se forme un produit deux fois substitué, un diisopropyle-toluène, dont le point d'ébullition est très peu supérieur à 200°. Ce point d'ébullition m'a paru assez bon pour croire que ce produit n'était autre chose que la diisopropylbenzène, auquel cas il se serait éliminé le groupe méthyle de la molécule du toluène.

Un produit bouillant aussi au-dessus de 200°, et qui doit être deux fois substitué, se forme également dans l'action du chlorure de propyle normal sur le toluène.

Ces deux produits seront étudiés ultérieurement.

*Paris, Laboratoire de l'École centrale des arts et manufactures, 12 mars 1885.*

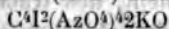
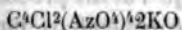
**Sur les dérivés nitrés de l'hydrure d'éthylène; par M. A. VILLIERS.**

I. Ainsi que je l'ai dit ailleurs (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 41, p. 282), le composé  $C^2H^2(AzO^+)^4$  prend naissance par la réduction de la combinaison potassique du bromure d'éthylène tétra-nitré  $C^2H^2Br^2(AzO^+)^4 2KO$ .

Récemment préparé, il se présente sous la forme de beaux cristaux d'une couleur jaune soufre; mais il ne tarde pas à éprouver au bout de quelques jours une décomposition qui se poursuit ensuite et paraît n'être complète qu'au bout d'un temps considérable, les cristaux se transformant en une masse amorphe, d'une couleur brun lilas, qui conserve la forme des cristaux primitifs. Le bicarbonate de potasse est un des produits les plus abondants de sa décomposition; il se forme aussi de petites

quantités d'un composé très instable, dont je n'ai pu déterminer la nature, et qui donne une solution d'une couleur rouge intense. La combinaison cristallisée que forme ce corps avec le sulfate de potasse subit aussi la même décomposition spontanée.

Traité en présence de la potasse, par le chlore, le brome et l'iode, le composé  $C^4K^2(AzO^4)^4$  reproduit les chlorure, bromure et iodure d'éthylène tétranitré, combinés à la potasse



II. J'ai décrit déjà le bromure, qui sert à obtenir le composé  $C^4K^2(AzO^4)^4$ . J'ajouterai seulement que sa solution aqueuse n'est stable qu'en présence d'un excès de potasse. Quand on le dissout dans l'eau pure, il se dissocie lentement, et la solution laisse déposer au bout de quelque temps un liquide huileux, incolore, qui paraît être le bromure d'éthylène tétranitré.

Quand on verse dans une solution aqueuse saturée du bromure une solution de nitrate d'argent, il se forme par double décomposition le composé argentique  $C^4Br^2(AzO^4)^4 \cdot 2AgO$  qui cristallise en belles aiguilles brillantes, d'une couleur jaune d'or (Ag trouvé : 35,48; calculé : 36,00). Ce corps détone vers  $100^\circ$ ; chauffé vers  $40^\circ$ , il fait explosion sous l'influence du moindre frottement; à la température ordinaire, je n'ai pas pu le faire détoner par le choc. Maintenu dans l'obscurité, il peut être conservé sans décomposition; mais il noircit à la lumière.

III. La combinaison potassique du chlorure d'éthylène tétranitré  $C^4Cl^2(AzO^4)^4 \cdot 2KO$  est un corps cristallisé d'une couleur jaune paille. Il détone à  $147^\circ$ , température à laquelle détone le composé bromé. (K trouvé : 20,60; calculé : 20,91.)

IV. La combinaison de l'iodure  $C^4I^2(AzO^4)^4 \cdot 2KO$  cristallise en belles paillettes jaunies à beaux reflets orangés, qui s'altèrent et noircissent rapidement. (K trouvé : 14,04; calculé : 14,04.)

V. Il est à remarquer qu'à part ce dernier composé, qui présente l'instabilité commune à un grand nombre de composés iodés, les composés formés par les chlorure, bromure, iodure d'éthylène tétranitré avec les oxydes métalliques présentent une stabilité beaucoup plus grande que celle du composé  $C^4K^2(AzO^4)^4$ , dans lequel le métal est substitué à l'hydrogène du carbone et qui subit spontanément une altération qui paraît se poursuivre jus-

qu'à une décomposition complète. De même l'explosion produite par ce corps, à la température où il détone, est beaucoup plus vive.

VI. Les essais que j'ai faits pour pousser plus loin la réduction du bromure d'éthylène tétranitré, de manière à obtenir des composés à fonction alcaline, ne m'ont conduit qu'à une décomposition complète en acide cyanhydrique, acide bromhydrique et ammoniaque, ainsi que je l'ai dit précédemment. Le sulfhydrate d'ammoniaque m'a donné cependant, dans des conditions que je n'ai pu préciser exactement, des traces d'une matière alcaline contenant du soufre et du potassium et formant avec le platine un très beau chloroplatinate orangé à reflets irisés. Mais l'extrême faiblesse du rendement obtenu me force, après une série d'essais fort laborieux, à renoncer à poursuivre l'étude de ce corps. Je serais très-content si quelqu'un plus heureux que moi parvenait à résoudre ce problème, ce qui permettra probablement de voir si les corps que j'ai obtenus appartiennent bien réellement à la série éthylrique, ou bien s'ils sont, comme le pense M. Losanitsch, des composés méthyliques d'une composition centésimale voisine. Les résultats de mes analyses et les différences de stabilité observées entre les combinaisons du chlorure et du bromure d'éthylène avec les oxydes métalliques et le composé auquel j'ai donné la formule  $C^4K^2(AzO^4)^4$  me portent à adopter la première hypothèse. Le corps  $C^4Br^2(AzO^4)^4$  peut, d'autre part, être obtenu par l'action de l'acide azotique sur le bromure d'éthylène par une réaction qui peut être fort calme, qui paraît n'être précédée d'aucun dédoublement, et qui rappelle les réactions analogues où se produit simplement une substitution de l'acide hypoazotique à l'hydrogène. J'ai en effet pu modifier le procédé de préparation que j'ai donné de ce corps (voir *Bull. de la Soc. chim.*, t. 37, p. 452). On verse dans un ballon parties égales de bromure d'éthylène et d'acide azotique fumant; on chauffe sur un bec de gaz; les deux couches se dissolvent tranquillement l'une dans l'autre; aussitôt qu'une réaction vive tend à se produire, on la prévient en plongeant le ballon dans une terrine d'eau froide, et l'on termine ainsi que je l'ai dit. De la sorte, il ne se dégage aucun gaz et presque pas de vapeurs nitreuses, et la proportion des produits formés en même temps que le bromure d'éthylène tétranitré, au sein du bromure d'éthylène non décomposé, paraît être fort faible.

**Lettre de M. A. MERMET au Secrétaire général  
de la Société chimique.**

Monsieur le Secrétaire général et cher Collègue,

Les notes de MM. V. Meyer et Ladenburg, extraites des *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft* et publiées dans notre *Bulletin*, donnant une certaine importance à la préparation de l'anhydride hypochloreux dans les cours et attachant quelque mérite au maniement de ce corps dangereux, il me semble utile de rappeler que cette préparation est réalisée depuis plus de dix ans, devant les élèves, aux cours de chimie générale et analytique de l'École centrale des arts et manufactures.

L'expérience est faite suivant la méthode très simple et toute française de Gay-Lussac et Pelouze, c'est-à-dire en faisant passer, avec lenteur, le chlore parfaitement desséché sur de l'oxyde jaune de mercure sec placé dans un tube entouré de glace fondante. L'alcool refroidi à  $-40^{\circ}$ , recommandé par l'honorable professeur étranger, pour assurer la liquéfaction de l'anhydride, n'est pas indispensable, et il suffit d'un volumineux mélange de glace bien pilée et de sel entourant un tube à essais étroit, en verre mince.

Lorsque la cage vitrée fait défaut sur la table de l'amphithéâtre, on place le tube contenant l'anhydride dans un bocal court, on l'incline et on tourne l'orifice vers le fond de la paillasse. En jetant ensuite, à l'aide d'une carte tenue par une pince, une petite quantité d'arsenic en poudre, on observe une réaction très vive et très caractéristique sans courir le moindre danger. Les épaisses fumées arsenicales qui se dégagent sont rapidement enlevées par le tirage.

Veuillez agréer, monsieur le Secrétaire général et cher Collègue, l'assurance de mes sentiments bien dévoués,

A. MERMET,

Chef du laboratoire de la préparation des cours  
à l'École centrale.

Je prendrai la liberté d'ajouter aux très justes observations qu'on vient de lire, que l'expérience en question est exécutée couramment dans plusieurs cours publics soit à Paris, soit dans les Facultés des départements.

W. E.



## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE MINÉRALE

Sur les bromures d'étain; par MM. BOE. RAYMAN et K. FRESE.

**DIBROMURE D'ÉTAÏN**  $\text{SnBr}^2$ . — Obtenu en chauffant l'étain dans un courant de gaz bromhydrique, puis distillé dans un courant d'azote, il constitue une masse cristalline jaunâtre, translucide, fusible à  $215^{\circ},5$  et se concrétant à  $215^{\circ}$ . Densité à  $17^{\circ} = 5,17$ . L'eau le décompose.

**Dibromure hydraté**  $\text{SnBr}^2 + \text{H}^2\text{O}$ . — Il se dépose par le refroidissement d'une solution, convenablement concentrée d'étain dans  $\text{HBr}$  aqueux en aiguilles incolores. On obtient une masse grasseuse par une trop forte concentration.

Le **bromure double**  $\text{SnBr}^2.2\text{AzH}^4\text{Br} + \text{H}^2\text{O}$  cristallise en fines aiguilles incolores. Le composé  $\text{SnBr}^2.2\text{AzH}^4\text{Cl}$  cristallise en grands prismes orthorhombiques.

**TÉTRABROMURE D'ÉTAÏN**  $\text{SnBr}^4$ . — On le prépare en faisant agir le brome pur sur l'étain. C'est une masse nacrée blanche. Dissous dans le chlorhydrate d'étain, il se dépose par le refroidissement en beaux cristaux limpides, mais qui s'altèrent à l'air. On obtient des cristaux encore plus beaux, mais plus petits, par la sublimation lente et spontanée. Le tétrabromure anhydre fond à  $88^{\circ}$  et bout à  $203^{\circ},3$  (corr.). Le bromure fondu dissout l'iode et le soufre. Il se dissout sans décomposition apparente dans l'eau froide; à chaud, il se dépose de l'acide stannique. Il absorbe énergiquement le gaz ammoniac en donnant une substance blanche. Celle-ci perd de l'ammoniaque quand on la chauffe, et il se sublime un produit qui a pour composition  $\text{SnBr}^4.2\text{AzH}^3$ .

Le bromure stannique anhydre est déliquescent; le déliquium, abandonné sur l'acide sulfurique, fournit des cristaux incolores, brillants, fumant un peu à l'air: c'est l'hydrate  $\text{SnBr}^4.4\text{H}^2\text{O}$ .

**Bromhydrate de bromure stannique** ou **acide bromostannique**  $\text{SnBr}^6\text{H}^{12} + 8\text{H}^2\text{O}$ . — Aiguilles très déliquescentes, qui se déposent lorsqu'on sature de gaz  $\text{HBr}$ ,  $\text{SnBr}^4$  en solution dans une très petite quantité d'eau. A cet acide correspondent des bromosels. Ceux de  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{AzH}^4$  se précipitent sous formes cristallines lors-

(1) Liebig's Annalen der Chemie, t. 223, p. 323 à 334.

qu'on mélange le bromure acide avec une solution concentrée d'un des sels correspondants.

*Bromostannate de sodium*  $\text{SnBr}^6\text{Na}^2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . — Grands cristaux prismatiques incolores, très solubles.

*Bromostannate de calcium*  $\text{SnBr}^6\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$ . — Fines aiguilles fort déliquescentes; il en est de même du sel de strontium. Le sel de magnésium  $\text{SnBr}^6\text{Mg} + 10\text{H}_2\text{O}$  cristallise en tables déliquescentes; le sel de Mn, avec  $6\text{H}_2\text{O}$ , en gros cristaux déliquescents; le sel de Fe (avec  $6\text{H}_2\text{O}$ ) en cristaux grenus, déliquescents. Le sel de Ni renferme  $8\text{H}_2\text{O}$ , et le sel de Co,  $10\text{H}_2\text{O}$ ; le premier est en cristaux grenus vert pomme, le second en tables rouge jaunâtre.

OXYBROMURES D'ÉTAIN. — A part les oxybromures, de composition variable, qui se forment par l'action de l'eau sur les bromures, l'auteur signale deux produits cristallisés.

$\text{Sn}^3\text{Br}^6\text{O} + 12\text{H}_2\text{O}$ . — Se forme lorsqu'on ajoute de l'étain métallique à la solution de bromostannate de baryum. Il se dépose peu à peu dans le dessiccateur en petits cristaux prismatiques incolores.

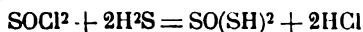
$\text{Sn}^3\text{Br}^8\text{O}^2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . — Se dépose en fines aiguilles des eaux mères de l'oxybromure précédent.

ED. W.

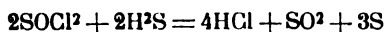
#### Essais de combinaison du soufre avec le soufre;

par M. HUGO PRINZ (1).

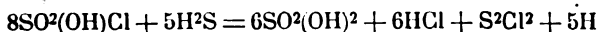
*Chlorure de thionyle et hydrogène sulfuré.* — Au lieu de la réaction :



les produits observés ont été conformes à l'équation



*Chlorhydrine sulfurique et  $\text{H}^2\text{S}$ .* — Réaction produite :



*Sulfite d'éthyle et soufre.* — Il n'y a pas union et le mélange se comporte à  $200^\circ$  comme le sulfite d'éthyle seul qui se dédouble à cette température en  $\text{SO}^2$  et  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$ . — Le sulfure d'éthyle est également sans action sur le sulfite d'éthyle.

*Chlorure de thionyle et mercaptide de sodium.* — On pouvait s'attendre à la production d'une combinaison sulfurée  $\text{SO}(\text{C}^2\text{H}^5\text{S})^2$ ; mais la réaction donne naissance à du bisulfure d'éthyle, de l'anhydride sulfureux,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , du charbon et du soufre.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 371 à 378.

*Chlorure éthylsulfonique et mercaptide de sodium.* — La réaction est semblable à la précédente. Le soufre ne s'unit pas à l'oxysulfure d'éthyle  $(C^2H^5)_2SO$  pour donner  $(C^2H^5)_2SOS$ , comme l'oxygène donne naissance à la diéthylsulfone  $(C^2H^5)_2SO^2$ .

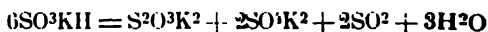
Dans aucune de ces réactions, il n'a donc été possible d'obtenir des combinaisons dans lesquelles le soufre vient se combiner à lui-même.

ED. W.

**Sur quelques combinaisons de l'acide sulfureux ;**  
par M. A. GEUTHER (1).

L'hydrate d'acide sulfureux, formé à basse température, se ferme  $15H^2O$  suivant Schœnfeld ;  $11H^2O$ , suivant Doppin ;  $9H^2O$  suivant I. Pierre. Ce dernier indique  $+4^\circ$  comme point de fusion des cristaux. L'hydrate de tous ces observateurs ressemble à de la glace. L'auteur a trouvé que l'hydrate exempt de glace est obtenu à  $+8^\circ$  fond, dans un tube fermé, à  $14^\circ$  ; il a pour composition  $SO^2 + 7H^2O$ , soit  $SO^3H^2 + 6H^2O$ .

Le sulfite acide de potassium ne s'altère guère à  $100^\circ$ . A  $190^\circ$ , il se décompose suivant l'équation :



Chauffé plus fort il fournit les produits de décomposition de l'hyposulfite. La solution du sel primitif est *acide* ; celle du sel chauffé à  $190^\circ$  est *neutre* ; le sel chauffé plus fort donne une solution *alcaline*, par suite de la présence d'un polysulfure.

Le *pyrosulfite* (ou *métasulfite*) de potassium  $S^2O^5K^2$  ne possède pas l'odeur de l'acide sulfureux et ne s'oxyde pas à l'air comme le bisulfite  $SO^3KH$ . Mais ses cristaux se recouvrent à la longue d'efflorescences formées de *sulfate* et d'*hyposulfite*. Cette décomposition a lieu dans toute la masse, comme celle du bisulfite lorsqu'on chauffe le sel à  $190^\circ$  (2).

Le *sulfate neutre*  $SO^3K^2 + 2H^2O$ , dont la réaction est *alcaline*, ne se décompose qu'au rouge, en donnant du sulfate et un polysulfure.

*Sur le chlorure de thionoxéthyle*  $SO < \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ Cl \end{smallmatrix}$ . — Ce corps obtenu par MM. Michaelis et Wagner (t. 22, p. 307) dans l'action

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 224, p. 218 à 224.

(2) Voir à ce sujet le mémoire de M. Berthelot sur les métasulfites, t. 40, p. 416.

de  $\text{PCl}_5$  sur le sulfite d'éthyle, se dédouble aisément en  $\text{SO}^2$  et  $\text{C}^2\text{H}_5\text{Cl}$  et c'est sans doute à l'anhydride ainsi produit qu'est due la formation simultanée de chlorure de thionyle observée par MM. Michaelis et Wagner.

ED. W.

**Sur les polysulfures de sodium ; par M. H. BETTGER (1).**

Le monosulfure de sodium cristallise par le refroidissement de sa solution alcoolique concentrée à chaud en longs cristaux prismatiques. Ces cristaux renferment  $\text{Na}^2\text{S} + 5\text{H}^2\text{O}$  ; ils perdent jusqu'à 20 0/0 d'eau sur l'acide sulfurique en s'effleurissant. La perte est de 32,5 0/0 à  $100^\circ$ , ce qui correspond à  $3\text{H}^2\text{O}$  ; ils perdent toute leur eau à  $180^\circ$ . Les polysulfures ont été obtenus en dissolvant au bain-marie des quantités théoriques de soufre dans la solution alcoolique du monosulfure.

Le bisulfure se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique en mamelons radiés, d'un jaune de soufre qui ont pour composition  $\text{Na}^2\text{S}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ . Ces cristaux ne s'effleurissent pas sur l'acide sulfurique ; ils perdent  $3\text{H}^2\text{O}$  à  $100^\circ$ .

Le trisulfure  $\text{Na}^2\text{S}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$  cristallise à  $-10^\circ$  en cristaux concentriques d'un jaune d'or, perdant  $2\text{H}^2\text{O}$  à  $100^\circ$ .

Le tétrasulfure  $\text{Na}^2\text{S}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$  cristallise à très basse température ( $-15^\circ$ ) d'une solution très concentrée en cristaux orangés concentriques efflorescents. Séchés à haute température ils perdent une partie de leur soufre sous forme de  $\text{H}^2\text{S}$ .

Le pentasulfure  $\text{Na}^2\text{S}^5 + 8\text{H}^2\text{O}$  est en cristaux orangés très solubles dans l'alcool. Il perd déjà à  $100^\circ$  une partie de son soufre lorsqu'on le sèche dans un courant d'hydrogène.

ED. W.

**Sur la constitution des polysulfures ; par M. H. BETTGER (2).**

Dans le but de rechercher si le pentasulfure de sodium possède une constitution analogue à celle du sulfate, l'auteur l'a traité par l'hydrate de plomb. Au lieu de la réaction qui aurait dû se produire dans ce cas,



il ne se forme que du sulfure de plomb et de l'hyposulfite de sodium ; la solution filtrée est neutre. La réaction a lieu en deux phases ; dans la première il se forme  $\text{PbS}$ , de la soude et du soufre ; dans

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 335 à 342.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 342.

la seconde, ce dernier se dissout et donne l'hyposulfite. La réaction finale est



La réaction est analogue avec le tétrasulfure, seulement la solution devient alcaline :



ED. W.

Sur les oxysulfures de calcium; par M. A. GEUTHER (1).

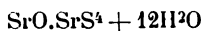
On connaît deux oxysulfures de calcium cristallisés en aiguilles orangées et renfermant l'un 22 0/0 de soufre (cristaux de Herschell), l'autre 17 0/0 (Büchner) M. Schœne a attribué à ces composés les formules



D'après les recherches de l'auteur, les cristaux de Herschell ne renferment pas du tétrasulfure, mais bien du trisulfure de calcium. Ces cristaux se dissolvent en effet dans HCl concentré sans dégagement de  $\text{H}^2\text{S}$ , mais en donnant des gouttelettes presque incolores de persulfure d'hydrogène  $\text{H}^2\text{S}^3$ . L'analyse complète de la combinaison conduit à la formule  $2\text{CaS}^5.3\text{CaO} + 20$  ou  $22 \text{H}^2\text{O}$ ; cependant la quantité de chaux unie au trisulfure n'est pas toujours la même et d'autres circonstances ont conduit à la formule  $\text{CaS}^3.2\text{CaO} + 10$  ou  $11\text{H}^2\text{O}$ . Quand aux cristaux de Büchner, ils renferment  $\text{CaS}^3.3\text{CaO} + 14$  ou  $15 \text{H}^2\text{O}$ .

Nous ne pouvons que signaler la discussion détaillée des expériences de M. Schœne et de celles de l'auteur, discussion qui porte surtout sur la nature du polysulfure engagé dans ces combinaisons.

*Oxysulfure de strontium.* — M. Schœne a donné à ce composé, obtenu en cristaux rhomboédriques bruns en traitant le tétrasulfure  $\text{SrS}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$  par l'alcool, etc., la formule



L'auteur pense que ce corps renferme du dithionate de strontium et un polysulfure analogue au polysulfure de baryum



(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 224, p. 178 à 201.

(2) *Répertoire de chimie pure*, t. 5, p. 10.

(3) *Ibid.*, t. 3, p. 468.

et qui aurait pour composition  $\text{SrS}^4.2\text{SrO}+18\text{H}^2\text{O}$ .

L'auteur fait suivre ce Mémoire d'un autre intitulé : *Sur la constitution des polysulfures et des polyoxydes* (p. 201 à 218). La nature purement théorique et critique de ce mémoire ne permet guère de le résumer.

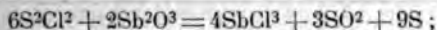
ED. W.

#### Sur la constitution du chlorure de soufre ;

par M. HUGO PRINZ (1).

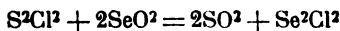
Carius, se fondant sur la réaction entre  $\text{P}^2\text{S}^3$  et le chlorure de thionyle  $\text{SOCl}^2$ , réaction qui donne  $\text{P}^2\text{O}^3$  et du chlorure de soufre  $\text{S}^2\text{Cl}^2$ , a envisagé ce dernier comme du chlorure de thionyle dans lequel le soufre remplace l'oxygène. L'auteur a entrepris une série d'expériences pour contrôler ce point de vue.

*Essais pour transformer  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  en  $\text{SOCl}^2$ .* — L'anhydride sulfureux est sans action sur  $\text{S}^2\text{Cl}^2$ . Le trioxyde d'antimoine agit à  $120^\circ$  d'après l'équation :



il n'y a pas de chlorure de thionyle formé. L'anhydride arsénieux agit de même. Les anhydrides phosphoreux et phosphoriques n'agissent pas à  $230^\circ$  sur  $\text{S}^2\text{Cl}^2$ . L'anhydride antimonique produit  $\text{SbCl}^3$ ,  $\text{SO}^2$  et du soufre, mais pas de chlorure de thionyle. Réaction semblable avec l'anhydride arsénique.

L'anhydride sélénieux réagit d'après l'équation :



Ainsi, dans aucun cas on n'a réussi à remplacer dans  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  la moitié du soufre par de l'oxygène.

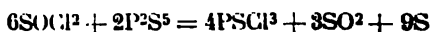
*Essais pour transformer  $\text{SO}^2\text{Cl}^2$  en  $\text{S}^2\text{Cl}^2$ .* — Le chlorure de thionyle a été chauffé en tubes scellés avec une quantité de soufre exprimée par l'équation possible  $2\text{SOCl}^2 + 3\text{S} = 2\text{S}^2\text{Cl}^2 + \text{SO}^2$ . A  $100^\circ$ , le soufre se dissout, mais cristallise de nouveau par le refroidissement ; à  $180^\circ$ , il y a réaction dans le sens ci-dessus.

Néanmoins, l'auteur pense qu'il n'y a pas là substitution de S à O, mais que le chlorure de thionyle donne d'abord  $\text{SO}^2$  et  $\text{SCL}^2$  ; ce dernier fixe alors  $\text{S}^3$  pour donner  $2\text{S}^2\text{Cl}^2$ . Il pense trouver une démonstration de cette interprétation dans la non-substitution de S à O lorsqu'on traite d'autres chlorures d'acides par le soufre ( $\text{POCl}^3$ , chlorures d'acétyle et de benzoyle). Le soufre est également sans action sur l'alcool et sur l'anhydride acétique.

(1). *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **223**, p. 355 à 371,

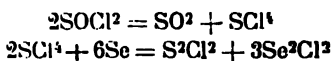
L'action de  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  sur  $\text{SOCl}^2$  ne fournit pas de  $\text{S}^2\text{Cl}^2$ ,  $\text{SbCl}^3$ ,  $\text{SO}^2$  et du soufre.

Le pentasulfure de phosphore, contrairement à ce qu'a annoncé Carius, ne transforme pas le chlorure de thionyle en chlorure de soufre. D'après l'auteur, la réaction se passe suivant l'équation :



Le sélénium, s'il agissait comme le soufre, devrait produire le chlorure  $\text{SSeCl}^2$  et de l'anhydride sélénieux.

Or les produits de la réaction sont l'anhydride sulfureux et des chlorures de soufre et de sélénium. Cette réaction se passe comme pour le soufre en deux phases :



ED. W.

### CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le noir d'aniline ; par MM. LIECHTI et SUIDA (1).

Le noir d'aniline a été préparé par les auteurs au moyen du chlorate d'aniline. On ajoute du sulfate d'aniline humide, fraîchement précipité, à une dissolution saturée de chlorate de baryum. On agite fortement, pour achever la double décomposition. La liqueur obtenue, conservée en vase clos, laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux de chlorate d'aniline. Ce corps cristallise en prismes incolores, qui, exposés à l'air, se transforment en noir d'aniline sans changer de forme. En chauffant, la réaction est explosive.

La solution de chlorate d'aniline peut être soumise à l'ébullition sans se décomposer; additionnée d'acide chlorhydrique et chauffée, elle fournit de l'éméraldine; dans les mêmes conditions, l'acide sulfurique étendu donne une coloration violette; par le refroidissement, il se forme un dépôt de couleur brune. La dissolution, additionnée d'une trace de chlorure ferrique, fournit un précipité noir abondant; le chlorure de vanadium agit de la même manière. En ajoutant du sulfate de cuivre et en faisant bouillir, il se manifeste une coloration brune; par l'addition

(1) Dingler's polytechnisches Journal, t. 254, p. 265.

d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité noir abondant. L'acide tartrique et l'acide acétique à l'ébullition n'ont aucune action; si on ajoute du chlorure ferrique, on obtient une liqueur brune et un dépôt de même couleur. L'acide nitrique étendu n'agit pas à l'ébullition; par addition de chlorure ferrique, il se fait une réaction violente; il se forme un précipité bleu qui ne tarde pas à virer au vert; le liquide est rougeâtre. L'acide chlorhydrique donne immédiatement une grande quantité de noir. Le vanadate d'ammonium à l'ébullition donne une coloration brune, puis un précipité brun, soluble dans l'alcool, qui ne noircit pas par l'acide chlorhydrique. Si l'on chauffe la dissolution avec du chlorhydrate d'aniline, il n'y a aucune action. Les cristaux de noir d'aniline, lavés à l'acide chlorhydrique, l'alcool, l'éther et la potasse étendue, sont constitués par de l'éméraldine pure. Leur formule est un multiple de  $C^{18}H^{15}Az^3$ . Le chlorhydrate est représenté par l'expression  $C^{18}H^{15}Az^3.HCl$ . Par distillation avec le zinc en poudre, on obtient un mélange complexe, qui renferme de la diphenyl-phénylène-diamine, de la diphenylamine et son dérivé diamidé, de la phénylène-diamine, de l'aniline et de l'ammoniaque (1). D'après ces auteurs, l'éméraldine doit être envisagée comme un produit de substitution chloré de la base  $C^{18}H^{15}Az^3$ . Il est impossible, en effet, d'éliminer le chlore, même par l'oxyde d'argent. En outre, le chlore se retrouve dans tous les sels de l'éméraldine, ainsi que dans l'oxyéméraldine (noir d'aniline proprement dit).

Quant au noir d'aniline inverdissable, les auteurs ne peuvent admettre, ainsi que l'a fait Nietzki, qu'il soit constitué par un chromate; on réalise en effet son application sur la fibre par un passage en chlorure de chaux, ou, comme l'ont proposé les frères Kœchlin, en sel ferrique en solution acide. Les tissus imprimés avec un mélange de chlorate et de chlorhydrate d'aniline virent au noir à l'étendage en présence d'une trace de sel de vanadium; en l'absence de ce sel, le noir ne prend naissance qu'à une température de 80-90°; il en est de même si on humecte la

(1) Il est digne de noter que l'on obtient des corps de la formule  $C^{18}H^{15}Az^3$  par les procédés les plus divers. Citons ici le bleu Coupler, obtenu par l'action de la nitrobenzine sur le chlorhydrate d'aniline; l'induline, corps analogue ou identique au précédent, produit par l'action du chlorhydrate d'aniline sur l'amido-azobenzine. Tous ces corps ont pour formule simplifiée  $C^{18}H^{15}Az^3$ . ils dérivent de l'aniline par élimination de 2 H.



libre avec de l'acide chlorhydrique étendu. Pour qu'il y ait formation de noir, il faut donc que l'acide chlorique soit mis en liberté, ce qui a lieu à une température élevée ou en présence d'acide chlorhydrique. Pour produire le noir d'aniline sur la fibre, on emploie des métaux dont les chlorates se décomposent à cette température. En imprimant par exemple un mélange de chlorhydrate d'aniline, de chlorure cuivrique et de chlorate de potasse, il se forme d'abord, par double décomposition, du chlorure de potassium et du chlorate de cuivre. Ce dernier corps transforme l'aniline en noir et il se forme de l'acide chlorhydrique. En présence de cet acide, il ne saurait se former de chlorure de cuivre; il agit donc, par sa seule présence, en oxydant l'aniline et en la transformant en noir. Ce fait explique comment une faible quantité d'un sel métallique peut transformer en noir de grandes quantités considérables d'aniline; le métal n'est que l'initiateur de l'oxydation; c'est à l'acide chlorhydrique mis en liberté qu'il incombe le rôle de compléter sa transformation. Pour empêcher l'attaque de la fibre par l'acide, on emploie un excès d'aniline; on se sert d'un acide organique, tel que l'acide acétique.

G. DE D.

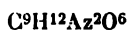
#### Sur quelques dérivés de l'acide o-nitrocinnamique;

par M. J. M. MORGAN (1)

En faisant passer un courant d'air chargé de vapeurs de brome à travers de l'o-nitrocinnamate de sodium en dissolution dans l'eau contenant du carbonate de soude, il se forme surtout de l'acide o-nitrophényl-lactique monobromé. On enlève les impuretés par un battage à l'éther et on précipite l'acide formé par addition de HCl.

On purifie le produit par cristallisation dans le sulfure de carbone.

La dissolution étherée, traitée par une petite quantité d'ammoniaque concentrée, fournit un sel ammonique d'un acide monobromé, qui correspond à la formule



L'acide libre cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 94°, qui ont pour formule



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 219.

Cette formule est celle de l'acide *o*-nitrostyracique. — Ce corps, exposé sur l'acide sulfurique se transforme en une substance fusible à 108-110° qui déflagre lorsqu'on la chauffe à une température plus élevée. Le résidu renferme une petite quantité d'indigotine. Ces propriétés sont celles de l'acide *o*-nitrophényl-lacrylique.

L'acide fusible à 94° se dissout dans l'alcool; par addition d'ammoniaque on régénère le sel ammoniacal peu soluble. Traité par l'acide bromhydrique fumant, il dégage peu à peu de l'anhydride carbonique et régénère de l'acide *o*-nitrophényl-lacrylique monobromé fusible à 135°, identique à l'acide obtenu dans l'action du brome sur l'acide cinnamique orthonitré. Il se forme en même temps de l'indigotine et une substance particulière soluble dans l'acide acétique cristallisable, dont l'auteur poursuit l'étude.

Ce corps est décomposé par une ébullition prolongée avec l'acide acétique. Il se forme une substance bien cristallisée, renfermant du brome et un corps qui cristallise en aiguilles rouges fusibles à 255°.

G. DE B.

**Sur la préparation des nitriles et des acides carboxylés en partant d'amines aromatiques; par MM. GOUSIOROWSKI et MERZ (1).**

En faisant bouillir à reflux de la formanilide, on obtient de très petites quantités de benzonitrile. Par addition de zinc en poudre à la masse, les rendements sont beaucoup plus satisfaisants. La formation du benzonitrile a lieu probablement d'après l'équation



La carbylamine formée subit une transposition moléculaire et fournit le nitrile  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CAz}$ .

On peut opérer en distillant la formanilide sur du zinc en poudre ou bien faire passer les vapeurs du premier corps sur la poudre de zinc chauffée en dessous du rouge sombre. On a préparé ainsi le benzonitrile, l'orthotolunitrile, et le para-tolunitrile. Le rendement en nitrile atteint 16-20 0/0 du poids de l'anilide employé. Les nitriles ont été caractérisés par leur transformation

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 27, p. 37.

en acides correspondants. A côté des nitriles il se régénère toujours une grande quantité de la base employée. G. DE B.

**Sur l'action de l'acétone chlorée et bromée, du méthyl-benzoyle bromé, et de l'acide phényl-bromacétique sur l'éther acéto-acétique ; par M. A. WELTNER (1).**

L'acétone chlorée ou bromée réagit déjà à froid sur l'éther acéto-acétique ; on achève la réaction en chauffant légèrement. On distille l'alcool et on précipite par l'eau. On obtient une huile brune, qui paraît être constituée par un corps à l'état impur, ayant pour formule

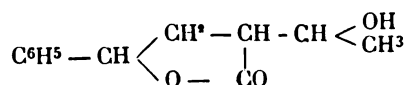


L'action des alcalis sur cette substance n'a pas donné de résultats très nets, probablement à cause du peu de stabilité des corps qui prennent naissance.

En ajoutant de l'alcoolate de sodium et du méthyl-benzoyle bromé par petites portions à de l'éther acéto-acétique, il se forme de l'éther méthylbenzoyle-acétoacétique à côté d'une petite quantité d'acide benzoyl-propionique  $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{COOH}$ , fusible à  $115^\circ$ .

L'éther méthyl-benzoyle-acéto-acétique forme une huile jaunâtre, incristallisable qui ne distille pas sans décomposition.

Traité en solution alcoolique étendue par l'amalgame de sodium, ce corps se transforme en une oxy-lactone ayant pour formule

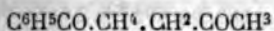


On isole ce produit de la manière suivante : on ajoute un excès de carbonate de potassium à la liqueur et on épuise par l'éther. Par évaporation du dissolvant, on obtient une huile épaisse, jaunâtre, incristallisable.

L'éther méthyl-benzoyle-acéto-acétique, soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu, fournit une grande quantité de résines, à côté d'un corps qui s'isole par distillation avec la vapeur d'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 66.

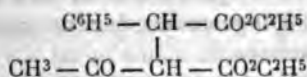
Cette substance paraît être constituée par une diacétone,



ou un isomère. C'est un liquide brunâtre, insoluble dans les alcalis étendus; il se décompose par la distillation dans le vide. Traité en dissolution alcoolique par l'amalgame de sodium, il donne d'abord un liquide rouge brun, qui se décolore en prolongeant l'action du réducteur. Par addition d'un acide, il se précipite des flocons cristallins, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

On obtient ainsi un acide bien caractérisé fusible à 179°; après solidification, son point de fusion s'abaisse à 169°. Traité par l'anhydride acétique il fournit un corps fusible à 139°.

*Phényl-acéto-succinate d'éthyle*



Ce corps s'obtient en faisant agir l'éther phényl-bromacétique sur l'éther acétoacétique sodé. On le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Il constitue des lamelles incolores, fusibles à 75-76°. L'acide libre cristallise en lamelles, fusibles à 120-130°.

Dans la préparation de l'éther neutre, on obtient de petites

quantités d'un éther acide,  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}.\text{COOC}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}.\text{COOH} \end{array}$ , fusible à 132.5°.

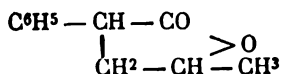
Chauffé à 150°, ce corps perd de l'acide carbonique.

L'éther neutre et l'éther acide, chauffés avec de l'acide chlorhydrique étendu ou de la baryte, se transforment en un acide

acétonique,  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}.\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^3 \end{array}$  fusible à 126°. Le sel de zinc de cet

acide est caractéristique; il cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles blanches.

Cet acide, traité par l'amalgame de sodium, fournit une lactone, ayant pour formule

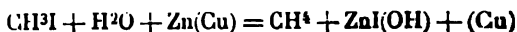


Ce corps n'a pu être obtenu à l'état cristallisé.

G. DE B.

**Préparation du gaz des marais ; par MM. J.-H. GLADSTONE et A. TRIBE (1).**

Les auteurs ont montré il y a dix ans (t. 30, p. 355) que le couple zinc-cuivre agit sur l'iodure de méthyle, en présence de l'eau ou de l'alcool, en dégageant lentement du gaz des marais pur.



Dans le but d'utiliser cette réaction pour préparer le gaz des marais, les auteurs ont construit un appareil consistant en un vase conique de 600 centimètres cubes, surmonté d'un tube de 30 centimètres de long sur 2<sup>cm</sup>,5 de large. Ce vase conique porte en outre un tube à boule et à entonnoir, et le tube large est terminé par un autre tube à boule et par un tube de dégagement. Le vase conique reçoit 550 grammes de zinc granulé, et le tube qui le surmonte 150 grammes du même métal. Ce zinc est décapé à l'acide sulfurique faible, puis recouvert d'une couche de cuivre par sa digestion à plusieurs reprises avec une solution de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  à 20/0. Après lavage complet à l'eau et à l'alcool du couple ainsi obtenu, on y introduit 45 grammes d'iodure de méthyle dissous dans son volume d'alcool. Le dégagement du gaz des marais commence aussitôt. La petite quantité d'iodure de méthyle entraînée rencontre la colonne de Zn-Cu humectée d'alcool, contenue dans le tube vertical où la réaction s'achève.

Le premier litre de gaz se dégage en huit minutes ; les quatre suivants, chacun en onze ou douze minutes ; le sixième en quinze minutes ; le septième en vingt-sept minutes ; il continue encore à se dégager très lentement 500 centimètres cubes. En somme, l'iodure de méthyle fournit 99,3 0/0 de la quantité théorique de gaz des marais.

ED. W.

**Action du soufre sur le mercaptide de sodium ; par M. H. BETTGER (2).**

L'auteur a tenté, mais sans succès, d'obtenir le *mercaptide de sodium*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ , en traitant le sulfure d'éthyle  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  par le sulfure ou par le sulphydrate de sodium, par le mercaptan et le sulfure de sodium ; dans aucun de ces cas il n'y a eu réaction. Le

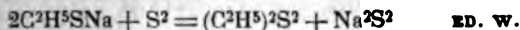
(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 151.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 346.

mercaptan et le sulphydrate de sodium réagissent par phases successives, dont le résultat final est exprimé par l'équation

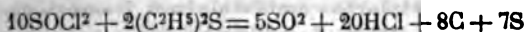


Le soufre ne s'unit pas directement au mercaptide de sodium, mais il le dédouble d'après l'équation



**Recherches sur le sulfure d'éthyle ; par M. H. BETTGER (1).**

Le sulfure d'éthyle s'unit à 150°, mais dans une faible proportion, au soufre en produisant des polysulfures d'éthyle. Le chlorure de soufre exerce une action très énergique sur le sulfure d'éthyle, qu'il détruit profondément avec dépôt de charbon et de soufre  $[5S^2Cl^2 + (C^2H^5)^2S = 10HCl + 4C + 11S]$ . Une réaction analogue a lieu avec le chlorure de thionyle  $SOCl^2$  :



ainsi qu'avec la chlorhydrine sulfurique  $SO^2(OH)Cl$  et le chlorure de sulfuryle  $SO^2Cl^2$ . ED. W.

**Sur le peroxyde de camphoryle et le camphorate de baryum ; par M. KINGZETT (2).**

M. Brodie, dans ses recherches sur les peroxydes d'acides organiques (t. 1, p. 45), a signalé un peroxyde de camphoryle qui se forme à l'état de sel barytique  $C^{10}H^{14}O^5Ba$  lorsqu'on traite l'anhydride camphorique par le peroxyde de baryum et l'eau. L'auteur n'admet pas cette interprétation et est conduit par ses expériences à envisager le produit formé comme renfermant du camphorate de baryum et du peroxyde d'hydrogène. ED. W.

**Sur l'existence de l'anneau triméthylénique ; par M. W.-H. PERKIN (jun.) (3).**

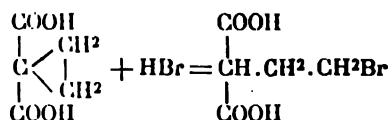
L'auteur a reconnu l'identité des acides triméthylène-dicarbonique et triméthylène-carbonique préparés par lui, avec l'acide vinylmalonique et un isomère de l'acide crotonique, obtenus par MM. Fittig et Röder (t. 40, p. 44 et t. 43, p. 404). Il conclut de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide triméthylène-dicarbonique, dans laquelle on obtient de l'acide brométhylmalonique

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 348 à 354.

(2) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 93.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 323.

fusible à 116-117°, à l'existence de l'anneau triméthylénique.  
Celle action se fait suivant l'équation :



Suivant l'auteur, les deux acides qu'il a obtenus par l'action du bromure d'éthylène sur l'éther acéto-acétique et l'éther benzo-acétique (*loc. cit.*) sont des dérivés triméthyléniques, car il avait eu affaire à des acides vinylacéto-acétique et vinylbenzo-acétique, comme le pensent Fittig et Røder, l'action des alcools eût décomposé ces corps en acétones et acides, ce qui n'a pas lieu.

A. F. B.

**Sur les isobutylortho-amidotoluènes isomériques ;**  
par M. J. EFFRONT (1).

En chauffant l'alcool isobutylique avec de l'orthotoluidine en présence du chlorure de zinc, on obtient une amine isobutylique primaire, comme l'a montré M. Erhardt (*Inaugural-Dissertation*, Zurich, 1822).

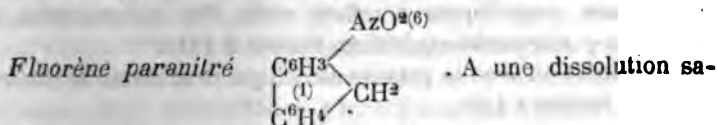
L'auteur, en chauffant l'alcool isobutylique avec du chlorhydrate d'orthotoluidine, à 280-300°, a obtenu un isobutylortho-amidotoluène,  $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3\text{C}^4\text{H}^9.\text{AzH}^2$ , isomère du précédent. Les deux bases, bien que bouillant toutes deux à 243°, diffèrent par leur forme cristalline et la solubilité de leurs sels ; les points de fusion de leurs dérivés acétylés et benzoylés diffèrent d'une vingtaine de degrés.

La première de ces amines peut-être facilement transformée, par le procédé de MM. Merz et Gousiorowski (t. 17, p. 73 des *Berichte*) en isobutylorthotolunitrile et en acide isobutylorthotoluylque,  $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{C}^4\text{H}^9.\text{CO}^2\text{H}$  ; ce dernier corps cristallise en longues aiguilles, fusibles à 140°, se sublimant facilement.

L'auteur a également obtenu cet acide au moyen de la seconde amine. Il a aussi transformé cette base en son chlorure diazoïque, et ce dernier, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit un isobutyltoluène  $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{C}^4\text{H}^9$ , huile incolore, douée d'une odeur analogue à celle du cymène, bouillant à 185°. A. F. B.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 419.

Sur le *p*-amidofluorène; par M. J. STRASBURGER (1).



turée à froid de fluorène dans l'acide acétique cristallisable, on ajoute de l'acide nitrique  $D=1.4$  et on chauffe à l'ébullition; par le refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline; on filtre et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool. On obtient des aiguilles jaunâtres, fusibles à  $154^\circ$ . Ce corps, oxydé par l'acide chromique, se transforme en *diphénylène-acétone nitrée*, fusible à  $217-218^\circ$ .

*Fluorène p*-amidé. — On réduit le nitro-fluorène en dissolution alcoolique par Sn et HCl et on isole le produit d'après les méthodes usuelles; le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau. La base libre cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes, fusibles à  $124-125^\circ$ . Identique au corps obtenu autrefois par l'auteur en partant de l'acide *p*-amido-diphénique. Le dérivé acétylé fond à  $187-188^\circ$ .

G. DE B.

Sur quelques dérivés de la naphthaline; par M. E. LELLMANN (2)

En nitrant l' $\alpha$ -acéto-naphtalide d'après les indications de MM. Andreoni et Biedermann (3), l'auteur a obtenu un corps fusible à  $171^\circ$ , qui traité par la potasse alcoolique fournit de l' $\alpha$ -nitro-naphtylamine fusible à  $190^\circ$ . Cette substance, traitée par l'anhydride acétique, fournit un mélange d' $\alpha$ -nitroacétonaphtalide fusible à  $187^\circ$ , et d'une très petite quantité d'un nouveau dérivé acétylé, fusible à  $142^\circ$ , que l'auteur nomme  $\delta$ -nitro-acétonaphtalide.

Les eaux mères provenant de la préparation de l' $\alpha$ -nitro-naphtylamine renferment encore deux isomères; la  $\beta$ -nitro-naphtylamine à côté d'un nouveau corps, la  $\gamma$ -nitronaphtylamine qu'on sépare par des cristallisations fractionnées dans l'alcool. La  $\beta$ -nitro-naphtylamine cristallise en petites aiguilles fusibles à  $198^\circ$ . Son dérivé benzoylé fond à  $175^\circ$  et est identique au corps obtenu par Huebner et Ebell en nitrant la benzoylenaphtalide. Le dérivé acétylé fond à  $115^\circ$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 107.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 109.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 6, p. 42.

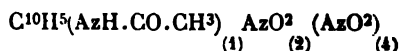


La  $\gamma$ -nitro-naphtaline fond à 144°. Elle cristallise dans l'alcool en prismes magnifiques à reflets verts. Par acétylisation, on obtient la  $\gamma$ -nitroacétonaphtalide, fusible à 194°.

Par ébullition avec la potasse alcoolique il se forme le  $\gamma$ -nitronaphtol, fusible à 116°.

On connaît donc jusqu'ici 4 dérivés nitrés de l' $\alpha$ -acétonaphtalide.

La  $\beta$ -nitro-acétonaphtalide, ajoutée à froid à de l'acide nitrique fumant, se transforme en une acétonaphtalide dinitrée, fusible à 247°, qui a probablement pour formule



L' $\alpha$ -nitro-acétonaphtalide, nitrée dans les mêmes conditions, paraît donner un dérivé dinitré isomérique, qui n'a pu être isolé à l'état de pureté, à cause de son peu de stabilité.

G. DE B.

#### Sur l'orthoxyldine 1. 2. 4 ; par M. O. JACOBSEN (1).

L'orthoxylyène se trouve actuellement dans le commerce. On l'isole des huiles du goudron de houille d'après la méthode indiquée autrefois par l'auteur (2).

Il était intéressant d'en préparer un dérivé amidé et de le comparer à la substance décrite par Wroblewski, sous le nom d'oxyldine 1.2.4 (3).

**Nitroxylène 1.2.3.** — On ajoute peu à peu une partie d'oxylyène à 8-10 parties d'acide nitrique fumant refroidi, on verse dans l'eau et on dissout dans l'éther le corps qui se précipite, on lave la liqueur étherée avec du carbonate d'ammoniaque; on enlève ainsi une substance acide dont le sel ammoniacal se dépose en cristaux d'un jaune d'or. On distille ensuite avec les vapeurs d'eau le résidu provenant de l'évaporation de la dissolution étherée. Le nitroxylène passe sous forme d'une huile jaunâtre douée d'une faible odeur de nitro-benzine. Par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline. On exprime le produit et on le purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des prismes jaunâtres fusibles à 29°. Il bout sans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 159.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1010.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1226.

décomposition à 248° sous la pression de 580 millimètres. Sa densité à 30° est de 1.139.

*o-Xylidine*  $C^8H^3.CH^3.(4)CH^3(3)AzH^2(4)$ . — Obtenue par réduction du corps précédent, elle forme un corps solide, fusible à 49°, qui bout à 226°.  $D=1.0755$  à 17°. L'*o*-xylidine pure ne se colore pas à l'air. Sa dissolution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure de chaux.

Le chlorhydrate  $C^8H^{11}Az.HCl.H^2O$ , cristallise en prismes déliés, solubles dans l'eau ; il se sublime sans décomposition.

L'acétoxylide,  $C^8H^9AzH.C^2H^3O$ , forme des prismes fusibles à 99°.

Le dérivé diazoïque obtenu avec cette xylidine, décomposé par l'eau bouillante, fournit un *xylénol* fusible à 62°,5, bouillant à 225° qui est identique au corps obtenu par l'auteur au moyen d'acide *o*-xylène-sulfonique (1).

Ces recherches démontrent donc que la xylidine de Wroblewski n'est nullement identique à la véritable *o*-xylidine 1.2.4. étudiée par l'auteur.

G. DE B.

#### Sur les dérivés de la $\beta$ -dinaphtylamine ;

par MM. RIS et WEBER (2).

*Dinitro- $\beta$ -dinaphtylamine*. — En ajoutant peu à peu la  $\beta$ -dinaphtylamine à de l'acide nitrique fumant en dissolution acétique refroidie, on obtient un *dérivé dinitré*, qu'on purifie par cristallisation dans le cumène. Il forme des aiguilles orangées, fusibles à 224-225°.

*Tétranitro- $\beta$ -dinaphtylamine*. — Ce corps se forme en même temps que le précédent, et exclusivement si on omet de refroidir l'acide. Ce dérivé tétranitré se dissout très peu dans la benzine et dans le cumène ; en revanche il se dissout très facilement dans la nitrobenzine bouillante ; il se sépare par le refroidissement en grains cristallins, fusibles à 285-286°.

Par l'emploi d'acide nitrique fumant seul, l'action va encore plus loin ; il se forme des produits analogues à la diphenylamine hexanitrée, qui se dissolvent dans les alcalis.

G. DE B.

#### Sur l'oxydation de la purpurine ; par M. C. DRALLE (3).

Une dissolution de purpurine dans la potasse, exposée à la lumière se décolore rapidement (Schunk et Roemer). L'auteur a

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 11, p. 28.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 197.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 376.

trouvé que le produit d'oxydation est constitué par du phtalique. Ce même corps s'obtient en oxydant la purpure le ferricyanure de potassium en dissolution alcaline. Ce corps transforme la quinizarine en acide phtalique. L'alizarine ne donne aucun produit défini pouvant cristalliser.

G. DE B.

**Action de l'acide chlorhydrique sur les dérivés amidazo-**  
par MM. WALLACH et KOELLIKER (1).

Le chlorhydrate d'amidoazobenzine, soumis à une ébullition prolongée avec un grand excès de HCl D=1.12, se scinde en divers produits parmi lesquels se trouvent de l'aniline, l'ammoniaque, de la p.-phénylène-diamine et un corps fusible à 129-130°, qui paraît être constitué par de l'hydroquinone chlorée. L'acide chlorhydrique réagit ici à la manière de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire comme réducteur et agent de chloruration à la fois.

Le phénol-azo-p-amidotoluène  $(\text{AzH}^2)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-Az}=\text{Az-C}_6\text{H}_4$  subit sous l'influence de HCl une décomposition analogue. Il se scinde en p.-amido-phénol, crésylène-diamine et en substances chlorées analogues aux chloro-hydroquinones.

G. DE B.

**Action de l'ammoniaque sur les éthers naphthylques nitrés;**  
par M. L. WITTKAMPF (2).

*Éthyl-β-naphtol mononitré*  $\text{AzO}^2.\text{C}^{10}\text{H}_6.\text{OC}_2\text{H}_5$ . — Ce corps se prépare en ajoutant de l'acide nitrique D=1.43 à de l'éthyl-β-naphtol en dissolution acétique. On précipite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'acide acétique. On obtient ainsi des aiguilles d'un jaune clair fusibles à 103-104°. Chauffé à 150-160° avec de l'ammoniaque aqueuse, ce dérivé nitré se décompose complètement; on a constaté encore la formation d'une petite quantité de nitro-naphtol-ammonium.

À la même température, l'ammoniaque alcoolique agit tout autrement. On obtient de la nitro-naphtylamine  $\text{C}^{10}\text{H}_6(\text{AzO}^2)(\text{AzH}^2)$  fusible à 126-127°. Ce corps est probablement identique à la nitronaphtylamine obtenue par Jacobsen en partant de la nitro-β-acétonaphtalide.

G. DE B.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 395.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 393.

**Action de l'ammoniaque sur les nitroso-naphtols;**par **M. ILINSKI** (1).

Lorsqu'on chauffe pendant 10-15 minutes à la température du bain-marie du nitroso- $\beta$ -naphtol avec de l'ammoniaque aqueuse, le groupe OH du naphtol est remplacé par l'amidogène et on obtient de l'amido-nitroso-naphtol  $C^{10}H^6(AzO)(AzH^2)$ , qui cristallise en fines aiguilles d'un vert foncé. Pour isoler ce corps, on verse le contenu du tube dans HCl étendu, on filtre et on précipite par  $AzH^3$  la liqueur filtrée. On achève la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool très étendu. Le nitroso-amido-naphtol cristallise en aiguilles d'un beau vert, fusibles à 150-152°, qui par l'action des alcalis se retransforment en nitroso-naphtol.

Le nitroso- $\alpha$ -naphtol réagit sur l'ammoniaque d'une manière analogue, quoique à une température plus élevée.

La potasse alcoolique réagit déjà à 100° sur les deux nitroso-naphtols. Il se forme des sels d'acides amorphes, colorés en rouge ou en violet. Le groupe AzO est éliminé à l'état d'ammoniaque.

G. DE B.

**Sur la préparation de l'aldéhyde benzoïque orthonitrée;**par **L. A. EINHORN** (2).

**La méthode recommandée** par l'auteur consiste à oxyder de l'acide o-nitrocuminique par  $KMnO^4$  en dissolution étendue; il est nécessaire d'enlever l'aldéhyde une fois formée à l'action ultérieure de l'oxydant. On y parvient en opérant de la manière suivante:

On dissout 50 grammes d'acide o-nitrocuminique brut dans du carbonate de soude en dissolution aqueuse, et on ramène la liqueur à 2 1/2 litres. On refroidit avec de la glace, on ajoute 1 litre de benzine, qui sert de dissolvant pour l'aldéhyde nitrée qui prend naissance lorsqu'on ajoute peu à peu à la liqueur 1225cc de  $KMnO^4$  à 6 0/0. On refroidit en ajoutant de temps en temps de la glace, car l'oxydation est accompagnée d'un notable dégagement de chaleur. L'opération étant terminée, on ajoute 150 grammes de sulfate de soude en dissolution aqueuse chaude, et HCl jusqu'à dissolution complète du  $MnO^2$  formé. On a soin de faire passer un violent courant d'air. On décante la couche

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 391.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 119.

de benzine et on distille. Le résidu se prend en cristaux par le refroidissement. On les essore sur une plaque poreuse. On obtient ainsi 50-53 0/0 de rendement théorique en aldéhyde nitrée. En refroidissant avec plus de soin et en opérant en dissolution plus étendue le rendement atteint 75 0/0. G. DE B.

**Sur les acides orthotoluiques nitrés ; par M. JACOBSEN (1).**

L'auteur a oxydé 25 grammes de nitro-ortho-xylène 1. 2. 4. en faisant bouillir ce corps pendant 48 heures avec 250 cc. acide nitrique,  $D=1.4$  et 500 cc. eau; il se forme deux acides nitro-orthotoluiques. On les sépare au moyen de leurs sels de baryum qui cristallisent, il est vrai en même temps, mais en formes cristallines très diverses qu'on peut séparer mécaniquement. L'auteur a préparé plusieurs dérivés de ces acides pour en établir la formule de structure.

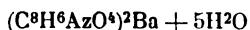
Un de ces acides fond à  $179^{\circ}$ ; c'est de l'acide  $\alpha$ -nitro-orthotoluique  $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CO^2H)_2(AzO^2)_4$ . Le second, l'acide  $\gamma$ -nitro-toluique fond à  $152^{\circ}$ ; sa formule est  $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CO^2H)_3(AzO^2)_{(3)}$ . On connaît donc 3 des acides nitro-orthotoluiques prévus par la théorie. Ils possèdent les propriétés suivantes :

*Acide  $\alpha$ -nitro-orthotoluique*, se forme à côté de la modification  $\beta$ , en nitrant l'acide orthotoluique, et à côté de la modification  $\gamma$  dans l'oxydation du nitro-ortho-xylène.

Il fond à  $179^{\circ}$ . L'acide amidé correspondant fond à  $196^{\circ}$ ; traité par l'acide nitreux, il fournit de l'acide *parahomométhoxybenzoïque* fusible à  $172^{\circ}$ .

*Acide  $\beta$ -nitro-orthotoluique*  $C^6H^3(AzO^2)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(CO^2H)_{(3)}$ . — Il fond à  $145^{\circ}$ . Le dérivé amidé correspondant fond à  $191^{\circ}$ .

*Acide  $\gamma$ -nitro-orthotoluique*. — Ce corps fond à  $152^{\circ}$ ; il est très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide. Le sel de baryum a pour formule



Il est très soluble dans l'eau et cristallise en prismes aplatis.

Le dérivé amidé correspondant cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles, aplaties, fusibles à  $165^{\circ}$ ; à cette température il perd déjà de l'anhydride carbonique. La décomposition est complète à  $200^{\circ}$ . Il se forme de la méta-toluidine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 162.

Traité par l'acide nitreux, il fournit l'acide métahomoparoxibenzoïque, fusible à 179°. Ce dernier chauffé à 200° avec de l'acide chlorhydrique, se scinde en  $\text{CO}^2$  et en métacrésylol.

G. DE B.

**Sur l'acide paraquinoléine-sulfonique et ses homologues ;**  
par MM. Otto FISCHER et C.-A. WILLMACK (1).

Les auteurs avaient préparé l'acide paraquinoléine-sulfonique par le même procédé que M. Happ (voy. la p. 288) sans avoir connaissance du travail de ce dernier : ils confirment tous les résultats énoncés par ce chimiste sauf un ; suivant eux, l'acide paraquinoléine-sulfonique cristallise avec 2 molécules d'eau.

*Para-cyano-quinoléine*  $\text{C}^9\text{H}^6\text{Az}-\text{CAz}$ . — Ce corps prend naissance par la distillation sèche d'un mélange intime de cyanure de potassium et de paraquinoléine-sulfonate de potassium : le produit distillé est lavé à l'eau et à la soude et purifié par cristallisation dans la benzine et la ligroïne. On obtient ainsi des aiguilles incolores, fusibles vers 131°, solubles en rouge dans l'acide chlorhydrique.

*Acide paraquinoléine-carbonique*  $\text{C}^9\text{H}^6\text{Az}.\text{CO}^2\text{H}$ . — Il prend naissance par l'action de l'acide chlorhydrique à 140° sur le cyanure précédent, et est identique avec le corps décrit par Skraup et Schlosser (t. 37, p. 230) sous le nom d'acide paraquinoléine benzocarbonique.

*Acide  $\gamma$ -méthyl- $\alpha$ -quinoléine-sulfonique*  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Az}.\text{SO}^3\text{H}$ . — Lamelles incolores, peu solubles dans l'eau même à l'ébullition ; préparées par la méthode générale de Skraup en chauffant à l'ébullition un mélange de nitrobenzine, de glycérine, d'acide sulfurique et d'acide para-amido-toluène-méta-sulfonique.

*$\alpha$ -oxy- $\gamma$ -méthylquinoléine*  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Az}.\text{OH}$ . — Cette base se produit par la fusion de l'acide précédent avec de la soude caustique ; elle se présente en lamelles blanches fusibles à 95-96°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau, sublimables sans décomposition. Elle est volatile avec la vapeur d'eau et peut être distillée sans altération.

Le chloroplatinate  $(\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Az}.\text{OH}.\text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}^2\text{O}$  forme de petites aiguilles jaune d'œuf, peu solubles.

Le chlorhydrate est peu soluble dans l'éther et l'alcool, très-soluble dans l'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 440.

*Tétrahydrure d'α-oxo-γ-méthylquinoléine* C<sup>10</sup>H<sup>11</sup>N

On le prépare par la même méthode que le tétrahydrure de quinoléine : il cristallise en aiguilles ou en lamelles insolubles dans la ligroïne et dans l'eau, peu soluble dans la benzine froide.

Traité par le nitrite de sodium et l'acide sulfurique, donne un dérivé nitrosé C<sup>10</sup>H<sup>11</sup>N.OH.N<sup>2</sup>O, cristallisé en aiguilles jaunes.

**Action du brome sur l'acide pyrotétrarique ;**

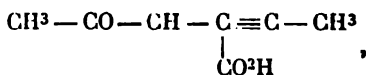
par M. C. BÖTTINGER (1).

Lorsqu'on traite avec précaution par le brome de l'acide pyrotétrarique mis en suspension dans l'eau, cet acide se dissout avec un léger dégagement de chaleur, et en perdant du CO<sub>2</sub> carbonique. Il se sépare ensuite du liquide riche en acide bromhydrique une huile jaune très peu stable, soluble à la fois dans la soude et dans l'acide sulfurique concentré, avec des réactions jaune et rouge cerise, et décomposable par agitation dans l'eau en acide bromhydrique, en une résine foncée, et en une acétone bromée, huileuse et soluble dans une grande quantité d'eau. Cette acétone, douée d'une odeur pénétrante, est dissoute à chaud par le carbonate de sodium, en fournissant un produit insoluble, dont l'odeur vive provoque les larmes. L'acétone se dissout dans le sulfite acide de sodium, en donnant une combinaison cristalline très soluble dans l'eau.

A froid, ce corps n'a pas d'action sur l'azotate d'argent, mais à l'ébullition, il se sépare du bromure d'argent. En présence de l'azotate moniaque, il y a une réduction commençant à froid, et s'accroissant rapidement à chaud, avec production d'une odeur d'acétone. L'acide azotique oxyde le produit de la réduction avec séparation d'un sel d'argent rouge brun.

La solution bromhydrique, dont on a séparé l'acétone bromée additionnée de soude, laisse déposer du bromoforme, qui donne au sulfite de sodium une petite quantité d'acétone.

Si l'on considère la formule de l'acide pyrotétrarique,



on voit que cet acide doit donner par sa décomposition

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 317.

brome, de l'acide carbonique et deux molécules de l'acétone  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3\text{Br}$ , ou bien, de l'acide carbonique, une molécule du corps  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$  et une molécule de bromal (ou de bromoforme et d'acide carbonique).

L'auteur termine en proposant pour l'acide pyruvique la formule de constitution :  $\text{OH} = \text{C-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$ .

A. F. B.

**Sur la belladonine; par M. G. MERLING (1).**

La belladonine brute du commerce constitue une masse brune et épaisse qui renferme un mélange d'atropine et de belladonine : cette dernière base peut être isolée par l'ébullition du mélange avec de l'eau de baryte; l'atropine est décomposée par ce réactif et entre en solution, tandis que la belladonine reste insoluble sous la forme d'une résine brune incristallisable.

Convenablement purifiée et séchée à  $100\text{-}110^\circ$ , la belladonine forme une masse poisseuse jaunâtre, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, presque insoluble dans l'eau bouillante, et ayant pour composition  $\text{C}^{17}\text{H}^{21}\text{AzO}^2$  : elle renferme donc une molécule d'eau de moins que l'atropine.

Le chloroplatinate  $(\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{AzO}^3.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$  et le chloraurate  $(\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{AzO}^3.\text{HCl})^2\text{AuCl}^3$  sont des précipités pulvérulents, jaunes, insolubles dans l'eau froide, et qui présentent la même composition que les sels correspondants d'atropine.

L'eau de baryte est sans action sur la belladonine, même en tubes scellés; mais si l'on chauffe pendant 50 heures au réfrigérant ascendant un mélange de cette base, d'eau de baryte et d'alcool, la décomposition est complète : le produit basique de ce dédoublement est presque exclusivement formé par de la *tropine*; quant aux produits acides, ils n'ont pu être amenés à cristallisation, mais ils paraissent constitués par un mélange d'acides *tropique*, *atropique* et *isatropique*.

En terminant son mémoire, l'auteur donne quelques détails sur l'*oxytropine* de Ladenburg. Cette base, envisagée par Ladenburg comme un produit de décomposition de la belladonine sous l'action des alcalis, serait suivant l'auteur une impureté constamment contenue dans la belladonine brute de la fabrique Gehe et Co à Dresde. On peut l'isoler en faisant bouillir pendant quelques heures cette belladonine brute avec de l'eau de baryte : la solution privée de l'excès de baryte par le gaz carbo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 381.



nique est épuisée par l'éther; celui-ci abandonne par évaporation des cristaux (15 0/0 de la belladonine employée) qui constituent un mélange de plusieurs bases : on n'a plus qu'à soumettre ce mélange à des précipitations fractionnées par le chlorure de platine. Ces premières fractions renferment l'oxytropine de Ladenburg.

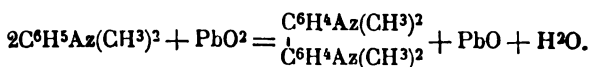
AD. F.

Sur la tétraméthylbenzidine; par MM. W. MICHLER  
et H. PATTINSON (1).

Les expériences suivantes, entreprises par les auteurs en vue d'établir la constitution de la base que MM. Michler et Salathé ont obtenue par l'action de l'acide sulfurique concentré sur la diméthylaniline, ont montré que ce corps est la tétraméthylbenzidine.

I. *Oxydation de la diméthylaniline par le bioxyde de plomb.*

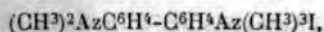
— La diméthylaniline est dissoute dans l'acide sulfurique, puis chauffée au bain-marie avec 3 molécules de  $PbO_2$  ajoutées par petites portions, en remuant le mélange. Le liquide, préalablement étendu d'eau, est débarrassé du sulfate de plomb par filtration, puis sursaturé d'ammoniaque. L'excès de diméthylaniline est éliminé par un courant de vapeur d'eau et le précipité brun floconneux repris par l'alcool qui abandonne de belles aiguilles incolores, fusibles à  $195^\circ$ , et offrant les réactions caractéristiques de la base découverte par Salathé. Ce corps forme avec le chlorure platinique un sel double auquel l'analyse assigne la composition  $[C^6H^4Az(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$ . L'équation suivante rend parfaitement compte de la réaction :



II. *Action de l'iodeure de méthyle sur la benzidine.* — Les auteurs ont préparé la benzidine en chauffant au réfrigérant ascendant 100 grammes de nitrobenzine avec 100 grammes de soude caustique dissoute dans le moins d'eau possible et ajoutant de la poudre de zinc par petites portions. Quand la réaction se fut calmée ils chauffèrent au bain d'huile, reprirent par l'eau et filtrèrent. Le mélange d'azobenzol et d'hydrazobenzol restant sur le filtre avec l'excès de poudre de zinc fut rapidement transformé en chlorhydrate de benzidine par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 115.

La tentative de préparer la diméthylbenzidine en chauffant 1 molécule de benzidine avec 2 molécules d'iodure de méthyle resta infructueuse. Mais en chauffant la benzidine, préalablement dissoute dans la benzine, pendant plusieurs heures avec  $\text{CH}_3\text{I}$  en tubes scellés vers  $100-115^\circ$ , on obtint, outre l'iodhydrate de benzidine, un corps de la formule



et une masse poisseuse paraissant renfermer de la benzidine incomplètement méthylée.

Lorsqu'on emploie l'alcool méthylique comme dissolvant de la benzidine et qu'on chauffe pendant plusieurs heures avec 5 molécules de  $\text{CH}_3\text{I}$  en tubes scellés vers  $120^\circ$ , toute la benzidine se transforme en  $(\text{CH}_3)_2\text{AzC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{I}$ . Pour avoir ce dernier corps à l'état de pureté, il suffit de volatiliser l'alcool méthylique, de dissoudre le résidu jaune dans l'acide chlorhydrique et de précipiter par l'ammoniaque. Les flocons gris qui se déposent cristallisent dans l'eau en belles aiguilles fusibles à  $263^\circ$  et très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Cet iodométhylate se dédouble par la distillation en tétraméthylbenzidine et iodure de méthyle; on facilite le dédoublement en ajoutant de la chaux sodée et distillant dans un courant d'acide carbonique. Pour purifier la tétraméthylbenzidine qui se dépose en masses amorphes dans les parties froides de l'appareil, on la dissout dans  $\text{HCl}$ , on précipite par l'ammoniaque, on filtre et on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi une base fusible à  $195^\circ$  et offrant tous les caractères du corps découvert par Michler et Salathé.

Le chlorométhylate de tétraméthylbenzidine s'obtient en faisant bouillir l'iodométhylate avec  $\text{AgCl}$  récemment préparé. C'est un corps assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui se dépose de sa solution aqueuse en cristaux jaunâtres fusibles à  $228^\circ$ . Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et forme avec le chlorure pla-

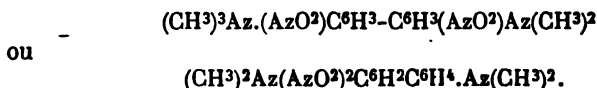
tinique le sel double  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{HCl, PtCl}_4$ , que la chaleur

dédouble en tétraméthylbenzidine et chlorure de méthyle.

Les auteurs n'ont pas réussi à obtenir la tétraméthylbenzidine par méthylation directe.

III. *Dérivés de la tétraméthylbenzidine.* — Lorsqu'on dissout la tétraméthylbenzidine dans  $\text{HCl}$  étendu et qu'on verse dans ce liquide une solution concentrée d'azotite de sodium, il se forme

un précipité jaune orangé de *dinitrotétraméthylbenzidine*. Ce corps cristallise dans l'alcool en belles aiguilles orangées fusibles à 188°, dont la composition est exprimée par l'une des formules



La réduction du dérivé dinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique s'effectue à la température ordinaire en fournissant la *diamidotétraméthylbenzidine*. Après l'élimination de l'étain on concentre la solution, on précipite par l'ammoniaque et on recueille le dépôt gris pour le faire cristalliser dans l'alcool. Un mode de purification qui donne de meilleurs résultats est le suivant : on dissout le produit brut dans HCl, on fait bouillir avec du noir animal, on filtre et on concentre jusqu'à cristallisation. Après le refroidissement on sépare les cristaux par filtration, on les essore à la trompe et on les lave à l'alcool absolu. En répétant plusieurs fois ce traitement on obtient un chlorhydrate parfaitement pur. La base isolée par l'ammoniaque cristallise dans l'alcool en magnifiques lamelles argentées fusibles à 188°. Elle est très soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid et insoluble dans l'eau. Mise en contact avec le chlorure ferrique additionné d'acide chlorhydrique elle donne une coloration violette ; le bichromate de potassium et l'acide sulfurique y produisent une coloration rouge brun, l'hypermanganate de potassium et l'acide chlorhydrique une coloration rouge, qui ne se développe qu'au bout de quelque temps.

T. S.

### REVUE DES BREVETS.

8830. — *Conservation des substances animales destinées à l'alimentation* — M. A. Mc DOUGALL ; Beech Grove Penrith (Cumberland). — 11 juin 1884. — L'inventeur place la viande qu'il veut conserver dans une chambre où l'on fait arriver une certaine quantité d'acide sulfureux. Au bout de quelque temps on la retire et on peut la conserver dans cet état.

Le gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 13 MARS 1885.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

Sont nommés membres résidants : MM. BLOCH et WOLFF, et membres non résidants : MM. DE LACRE et FRISCHMANN. Sont présentés pour devenir membres non résidants : MM. LUCIEN VAUDIN, pharmacien à Fécamp, par MM. JUNGLEISCH et LEIDIÉ, et DANIEL LORENZ, ingénieur-chimiste, 1123, Citron Street, à Philadelphie, par MM. GRIMAUX et GREENE.

M. le PRÉSIDENT annonce que M. GRIMAUX fera le samedi 21 mars une conférence sur les corps colloïdaux et les causes de leur coagulation.

M. ISTRATI décrit les éthylbenzines chlorées ; il indique leurs propriétés physiques et chimiques, leurs réactions, leurs produits d'oxydation, etc.

M. le PRÉSIDENT remercie M. ISTRATI de cette importante communication.

M. MOISSAN a obtenu le fluorure de soufre en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de bisulfure de fer pur. Il décrit la préparation de ce dernier corps qui présente certaines difficultés. M. MOISSAN a obtenu le trifluorure de phosphore : 1° par l'action du phosphore rouge sur le fluorure de plomb ; 2° dans la réaction du trifluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore. Ce dernier procédé avait été déjà employé par M. DEMARÇAY.

MM. DE CLERMONT et CHAUTARD ont préparé l'iodacétone par l'action d'un mélange d'acide iodique et d'iode sur l'acétone ; ils décrivent les propriétés et les réactions de l'iodacétone.

M. SILVA a obtenu le  $\beta$ -propyltoluène par l'action du chlorure de propyle normal sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium. Il a annoncé l'existence de ce nouveau carbure au congrès d'Alger, en 1881.

M. VILLIERS revient sur la préparation du dérivé nitropotasique de l'hydrure d'éthylène  $C^4K^2(AzO^4)^4$  ; il décrit la réaction du chlore, du brome et de l'iode sur ce corps. Le dérivé bromé

$\text{C}^{\text{I}}\text{Br}^2(\text{AzO}^4)^4$  forme un composé argentique  $\text{C}^{\text{I}}\text{Br}^2(\text{AzO}^4)^4$  qui détone violemment à une température relativement basse. Pour préparer le dérivé nitré de l'hydrure d'éthylène, on fait réagir volumes égaux de bromure d'éthylène et d'acide fumant. On chauffe doucement; quand la réaction commence à devenir vive, on plonge le ballon dans l'eau froide, puis on continue la préparation suivant les indications antérieures de l'auteur.

M. l'abbé GODEFROY fait remarquer que le procès-verbal de la séance du 23 janvier, adopté par la Société, n'a pas été reproduit fidèlement dans le *Bulletin* du 5 mars : une addition importante a été faite, relativement à une discussion qui s'était élevée entre lui et M. MAUMENÉ.

Désirant confirmer ses vues personnelles, M. MAUMENÉ signale une erreur de transcription qui s'était glissée dans la composition théorique de l'hydrate du sesquichlorure de chrome à 20 molécules d'eau; puis, supposant que la quantité de Cr trouvée était de 16.71 (au lieu de 16.16 nombre publié), il rejette l'hydrate à 20 molécules d'eau et admet l'existence de l'hydrate à 17.7 molécules, prévu par sa théorie.

M. l'abbé GODEFROY fait remarquer que, d'une part, l'erreur signalée a été corrigée dans le Mémoire imprimé au *Bulletin* (lire 15.49 au lieu de 15.47, faute d'impression), et que, d'autre part M. MAUMENÉ, au lieu de s'appuyer sur la quantité d'eau trouvée, ce qui aurait été logique pour la détermination d'un hydrate, préfère s'en tenir exclusivement à la quantité de Cr qu'il modifie d'ailleurs notablement.

Dans le but de rétablir la réalité des faits et de permettre de choisir entre l'hydrate à 20 molécules et l'hydrate à 17.7 molécules d'eau, l'auteur transcrit les résultats des diverses analyses faites antérieurement et postérieurement à la publication de son Mémoire :

|                                                                     | Trouvé. |       |       |   | Moyen. |
|---------------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|---|--------|
| Cr                                                                  | 16,16   | 15,36 | 15,50 | . | 15,67  |
| Cl                                                                  | 30,91   | 29,86 | .     | . | 30,39  |
| H <sup>2</sup> O                                                    | 52,11   | 52,59 | .     | . | 52,35  |
| Calculé pour Cr <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> + 20H <sup>2</sup> O   |         |       |       |   |        |
| Cr                                                                  | 15,49   |       |       |   | 16,53  |
| Cl                                                                  | 31,41   |       |       |   | 33,44  |
| H <sup>2</sup> O                                                    | 53,10   |       |       |   | 50,03  |
| Calculé pour Cr <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> + 17,7H <sup>2</sup> O |         |       |       |   |        |

M. l'abbé GODEFROY annonce ensuite qu'on peut obtenir les

hydrates de sesquichlorure de Cr en partant du chlorure anhydre. Pour cela, on dissout ce corps, non pas dans l'eau, qui donnerait naissance à des oxychlorures, mais dans l'acide chlorhydrique étendu, additionné d'un peu de protochlorure. La dissolution et l'hydratation se font rapidement, la masse s'échauffe et se prend en cristaux par le refroidissement.

M. MAUMENÉ fait observer que l'analyse de ces hydrates est difficile, et que les erreurs possibles rendent peu certains les résultats sur lesquels on se fonde pour établir leur composition exacte. M. MAUMENÉ présente un *Traité de chimie* dans lequel il a exposé sa théorie générale; il remercie la Société, et notamment le bureau et le conseil, qui ont décidé de l'entendre dans une conférence publique.

M. LE PRÉSIDENT remercie M. MAUMENÉ d'avoir offert son *Traité de chimie* à la Société.

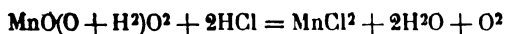
M. GEHSNER a préparé une nouvelle quantité du dérivé sodé que lui a fourni la cicutine commerciale. Ce dérivé, laissé au contact de l'eau, pendant dix jours, se dissout partiellement, mais ne subit aucune décomposition. M. GEHSNER rappelle que le dérivé sodé de la cicutine chimiquement pure est instantanément détruit par l'eau, avec régénération de cicutine.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur les propriétés réductrices de l'eau oxygénée;**  
par M. MARTINON.

### *Action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de manganèse.*

Lorsqu'on ajoute à une solution fortement acidulée d'eau oxygénée du bioxyde de manganèse, il se forme un sel manganoux et un rapide dégagement d'oxygène. On constate que pour 1 atome d'eau oxygénée, il se dégage 2 atomes d'oxygène; la réaction se passe donc suivant l'équation



Si, au contraire, on opère dans un milieu neutre ou alcalin, le bioxyde de manganèse se retrouve inaltéré, et il ne se dégage qu'un atome d'oxygène pour un atome d'eau oxygénée.

Dans les deux cas, la décomposition est complète, et ce après un temps assez court; lorsqu'on a soin de mettre par agitation toutes les parties du liquide en contact avec le bioxyde, on n'ob-

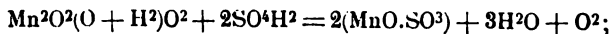
tient plus avec la liqueur filtrée, après que tout dégagement a cessé, les réactions les plus sensibles de l'eau oxygénée, éther et bichromate (1), permanganate de potasse, etc.

L'action du bioxyde de manganèse ne doit donc pas être comparée à celle des corps pulvérulents, charbon, métaux nobles en poudre, etc.; en effet, la décomposition de l'eau oxygénée produite par ces corps a lieu très lentement et jamais d'une façon complète, même en opérant en liqueur alcaline, milieu dans lequel l'eau oxygénée présente la moindre stabilité. Il est donc fort probable que la même action réductrice qu'exerce l'eau oxygénée sur le bioxyde de manganèse en milieu acide se produit aussi dans un milieu neutre ou alcalin, et que le protoxyde de manganèse, aussitôt formé et restant libre par le fait de l'alcalinité de la liqueur, repasse à l'état de bioxyde par le contact de l'oxygène dégagé ou de l'eau oxygénée non encore attaquée.

D'où l'hypothèse de Brodie pour expliquer l'action réductrice de l'eau oxygénée, hypothèse qui fait résider le pouvoir réducteur de l'eau oxygénée dans l'affinité d'un atome d'oxygène de  $H^2O^2$  pour un atome du corps réduit, la réunion de ces deux atomes d'oxygène devant former une molécule d'oxygène, doit être définitivement écartée; il serait inadmissible de supposer que  $MnO^2$  perde un atome d'oxygène pour en reprendre un ensuite, tandis qu'au contraire, avec l'hypothèse de Weltzien, ces faits s'expliquent très bien. L'oxygène mis en liberté provenant exclusivement de  $H^2O^2$ , il est fort naturel d'admettre que  $MnO$ , formé par l'action de  $H^2$  sur  $MnO^2$ , fixe un des deux atomes d'oxygène en face desquels il se trouve.

*Action de l'eau oxygénée sur le sesquioxyde de manganèse  
et sur l'oxyde 4/3.*

Avec le sesquioxyde de manganèse en liqueur acide, il se forme un sel de protoxyde et il se dégage deux atomes d'oxygène pour un de  $H^2O^2$ , suivant



en liqueur alcaline, il se forme d'abord du bioxyde de manganèse (en quantité plus ou moins considérable; suivant l'état du

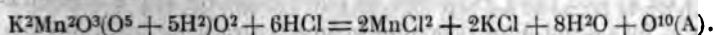
(1) Pour que la réaction du bichromate donne des indications exactes, il faut avoir soin d'opérer avec une solution fort acide; l'eau oxygénée très étendue en solution neutre ou alcaline ne donne pas la teinte bleue caractéristique.

sesquioxyde, les hydrates se transforment complètement en dioxyde), puis le bioxyde formé provoque la décomposition complète de l'eau oxygénée.

Pour l'oxyde  $4/3$ , il en est de même, sauf qu'avec l'oxyde provenant d'une calcination prolongée de l'un quelconque des oxydes de manganèse, la décomposition se fait bien plus lentement, et la transformation en liqueur alcaline de l'oxyde  $4/3$  en dioxyde n'a lieu que pour une très faible quantité de  $Mn^3O^4$ .

*Action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potasse.*

1° Lorsqu'on ajoute du permanganate à de l'eau oxygénée acide, la totalité de l'oxygène de  $H^2O^2$  se dégage, et il se forme un sel manganoux correspondant à l'acide ajouté; la réaction se passe suivant :

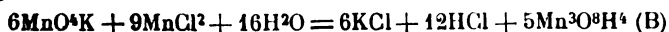


On peut utiliser cette réaction pour le dosage de l'eau oxygénée. On ajoute goutte à goutte, à 1 centimètre cube de l'eau à analyser, centimètre cube que l'on étend de 10 à 15 centimètres cubes d'eau distillée et que l'on acidule fortement, une liqueur titrée contenant 5.659 de permanganate pur par litre. On arrête l'addition de la solution de permanganate. Lorsque le liquide commence à se teinter en rose, le nombre de centimètres cubes décolorés indique le volume d'oxygène combiné à  $H^2O$ ; ainsi, si l'on trouve  $8^{cc},45$ , l'eau oxygénée sera à  $8^{vol},45$ ; 1 litre d'une pareille eau dégagera  $16^{lit},9$  d'oxygène dans la réaction (A).

La solution de permanganate devra naturellement être vérifiée de temps en temps.

2° Si au lieu d'ajouter le permanganate à l'eau oxygénée acide, on ajoute l'eau oxygénée acide au permanganate ou l'eau oxygénée pure au permanganate acide, il se forme un précipité de bioxyde de manganèse, et il se dégage, comme dans le cas précédent, la totalité de l'oxygène de  $H^2O^2$ .

Dans ce cas, la réaction se passe en deux phases : dans la première, il y a formation d'un sel manganoux suivant (A); puis, dans la seconde, le sel manganoux formé agit sur le permanganate pour donner un précipité de bioxyde de manganèse, suivant l'équation

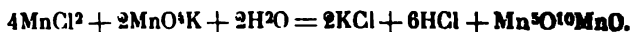


d'où la réaction totale peut s'exprimer par l'équation





Suivant les conditions de l'expérience, suivant surtout la quantité avec laquelle on ajoute l'eau oxygénée, le protoxyde de manganèse peut se trouver en excès et, dans l'action sur le permanganate, au lieu de donner comme en B du bioxyde de manganèse, produire du manganate manganoux, suivant



3° Lorsqu'on opère en liqueur neutre ou alcaline, si on ajoute le permanganate à l'eau oxygénée, il se produit d'abord du sesquioxyle de manganèse, suivant l'équation que l'on trouvera plus loin; puis ce sesquioxyle, en présence de l'eau oxygénée alcaline, passe à l'état de bioxyde et provoque la décomposition complète de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

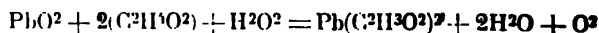
Si on ajoute l'eau oxygénée au permanganate, il y a décoloration et formation d'un précipité brun d'hydrate de sesquioxyle, suivant



Si la solution de permanganate est étendue et suffisamment alcaline, on observe, par addition lente d'eau oxygénée, la formation de manganate vert, puis il y a décoloration, et la réaction finale est la même que celle indiquée en (C).

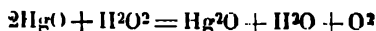
*Action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de plomb et l'oxyde mercurique.*

En solution acide avec le bioxyde de plomb, il se fait un sel de protoxyde de plomb, et les deux atomes d'oxygène de l'eau oxygénée se dégagent, suivant



En liqueur alcaline, il ne se dégage qu'un atome d'oxygène, et le bioxyde de plomb se retrouve inaltéré. La réaction se fait rapidement et peut s'expliquer comme celle correspondant sur le bioxyde de manganèse.

L'oxyde mercurique est réduit seulement en liqueur alcaline; il se forme de l'oxyde mercuroux, suivant



NOTA. — Dans l'appareil que j'ai fait connaître (1) pour le dosage industriel de l'eau oxygénée, il est préférable, lorsqu'on a affaire à une eau oxygénée très faible, au lieu d'opérer en liqueur

(1) Bull. Soc. chim., 20 novembre 1884.

alcaline, de le faire en liqueur acide, le volume dégagé étant double.

Il faut seulement avoir soin de mettre dans la petite boule de verre soufflé une quantité suffisante de bioxyde, exempt de carbonate, de façon que la décomposition de  $H^2O^2$  se fasse facilement et complètement.

La moitié du volume obtenu, ou le quart, si on a opéré sur 2 centimètres cubes, indique le volume d'oxygène combiné à  $H^2O$ , l'eau oxygénée étant dosée industriellement par la moitié de l'oxygène y contenu.

**Nouvelles recherches sur les composés du didymium :**  
par M. P.-T. CLÈVE.

En 1874, j'ai publié des recherches sur les composés du didymium, que je regardais alors comme pur. Après la découverte du samarium, qui paraît toujours accompagner le didymium, j'ai trouvé que l'oxyde de didyme, que je croyais pur, contenait des quantités considérables d'oxyde de samarium ; il était donc nécessaire de répéter mes recherches avec l'oxyde de didyme pur.

Pour la séparation du didyme et du samarium je ne connais aucune autre méthode que la précipitation partielle des azotates avec de l'ammoniaque étendue, méthode qui exige beaucoup de temps et de travail. Comme épreuve de la pureté de l'oxyde, je me suis servi de la détermination du poids atomique, et j'ai regardé l'oxyde comme assez pur, lorsque le poids atomique de son métal a été trouvé de 142,3 à 142,4.

Je donne ici seulement un résumé de mes recherches, ayant l'intention de publier le mémoire *in extenso* dans les *Actes de la Société des sciences d'Upsal*.

**Oxyde de didyme**  $Di^2O^3$ . — Il constitue une poudre grisâtre de densité 7,179. Volume moléculaire = 46,2.

**Peroxyde de didyme.** — L'oxyde de didyme, chauffé à l'air ou dans un courant d'oxygène au rouge naissant, prend une couleur brune ou presque noire, qui devient moins intense pendant le refroidissement. En même temps, il absorbe un peu d'oxygène. Les divers auteurs, qui ont examiné cet oxyde, ont trouvé des quantités d'oxygène assez différentes. MM. Marignac, Hermann et Zschiesche ont trouvé seulement 0,82 à 0,88 0/0. M. Frerichs a trouvé que l'oxyde de didyme absorbe 7,13 0/0 d'oxygène. J'ai moi-même répété les expériences de M. Frerichs, mais je n'ai

pu trouver que 0,98 0/0 oxygène. L'oxyde de didyme, dont j'ai servi contenait du samarium. Plus tard M. Brauner chauffa l'azotate basique de didyme dans un courant d'oxygène au rouge naissant.

Le produit a donné par calcination au blanc comme moyenne de 9 expériences 9,44 parties d'oxygène pour 100 parties  $\text{Di}^2\text{O}^3$ , qui s'accorde avec la formule  $\text{Di}^2\text{O}^5$ . Malheureusement l'oxyde de didyme de M. Brauner contenait beaucoup d'oxyde de samarium, ce qu'on peut voir d'après le poids atomique du didyme contenu ou 146,6 ( $\text{Di} = 142$  et  $\text{Sm} = 150$ ).

J'ai répété les expériences de M. Brauner, en suivant ses indications. L'oxyde de didyme était très pur et ne donnait pas l'étincelle des raies de samarium. L'oxygène du peroxyde a été déterminé par calcination au blanc. Comme moyenne de six expériences, j'ai trouvé la perte par calcination de 3,31 à 5,01 pour 100 parties  $\text{Di}^2\text{O}^3$  ou comme moyenne 4,00. Si la perte était bien due à un départ d'oxygène, le nombre trouvé s'accorde avec la formule  $\text{DiO}^2$ , qui exige 4,82 parties d'oxygène pour 100 parties  $\text{Di}^2\text{O}^3$ .

J'ai des doutes sur la nature de la perte par calcination, parce que j'ai déterminé la quantité d'oxygène aussi par la quantité de sulfate ferreux ammoniacal, qu'un poids connu du peroxyde a pu oxyder.

J'ai ainsi trouvé seulement 0,74 à 0,90 parties d'oxygène. Il paraît d'après cela que la perte par calcination consistait en oxygène occlus, ou peut-être a été occasionnée par une petite quantité d'azotate basique non décomposé. En tout cas je n'ai pu vérifier la formule de M. Brauner, ou  $\text{Di}^2\text{O}^5$ , et je regarde la formule  $\text{DiO}^2$  comme très douteuse.

Par la voie humide, on peut obtenir un peroxyde hydraté à l'aide de l'eau oxygénée (*Bull.*, XLIII, p. 56.) J'ai trouvé le rapport entre  $\text{Di}$  et  $\text{O}$  4 : 9, d'où la formule  $\text{Di}^4\text{O}^9$ .

*Chlorure de didymium*  $\text{DiCl}^3, 6\text{H}^2\text{O}$ . — Il cristallise en grands cristaux déliquescents à l'air humide. Les cristaux sont, d'après M. Morton, asymétriques, allongés suivant  $\text{O P}$  :

$$\begin{aligned} a:b:c &= 1,37326:1:1,87177 \\ \alpha &= 89^\circ 46' 4''; \beta = 119^\circ 44' 55''; \gamma = 84^\circ 57' 4'' \\ \text{Formes: } \infty P; \infty P; \infty P \infty; \frac{1}{2}P; oP. \end{aligned}$$

La densité a été trouvée 2,286. Volume moléculaire = 155,9.

L'analyse a donné 39,57 0/0 Di et 29,11 0/0 Cl. au lieu de 39,83 et 29,87.

*Oxychlorure de didyme*  $\text{DiOCl}$ . — Lorsqu'on chauffe l'oxyde de didyme dans un courant de chlore, il devient incandescent, se gonfle et se change en une poudre grisâtre. 100 parties de  $\text{Di}_2\text{O}_3$  ont donné 116,8 parties  $\text{DiOCl}$  au lieu de 116,6.

La densité a été trouvée, comme moyenne de 3 déterminations, égale à 5,751. Volume moléculaire = 33,6.

*Bromure de didymium*  $\text{DiBr}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Il forme de grands cristaux très déliquescents. Densité 2,810. Volume moléculaire 174,4.

L'analyse a donné 28,71 0/0 Di et 48,79 0/0 Br. au lieu de 28,98 et 48,98.

*Bromure double de didymium et de zinc*



Il a été obtenu par l'évaporation des solutions mélangées des sels simples sur l'acide sulfurique. Le sel double forme de grands cristaux tubulaires, fort déliquescents.

L'analyse a donné : 11,65 à 11,82 0/0 Di, 15,15 à 15,17 0/0 Zn et 56,10 0/0 Br au lieu de 11,13 ; 15,32 ; 56,66. MM. Frerichs et Smith assignent au sel double la formule  $2\text{DiBr}_3, 3\text{ZnBr}_2, 36\text{H}_2\text{O}$ . L'analyse qu'ils ont publiée doit être inexacte, à en juger d'après la description.

*Chloroaurate de didyme*  $\text{DiCl}_3, \text{AuCl}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Il forme de grands cristaux bien formés, mais déliquescents, de la densité 2,663. Volume moléculaire 274,5.

L'analyse a donné : Di 19,43 0/0, Au 26,81 0/0,  $\text{Di}_2\text{SO}_4 + \text{Au}$  65,95 0/0, au lieu de 19,43 26,87 et 65,94.

*Bromoaurate de didyme*  $\text{DiBr}_3, \text{AuBr}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Il forme de grands cristaux presque noirs et fort déliquescents. Densité 3,904. Volume moléculaire 302,1. — L'analyse a donné : Di 14,43 Au 19,72 et 19,62 ; Br 48,03 Au +  $\text{Di}_2\text{SO}_4$  48,78 ; au lieu de 14,23 ; 19,64 ; 48,10 et 48,30.

*Chloroplatinate de didyme*  $\text{DiCl}_3, \text{PtCl}_4, 10 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . — Il forme des prisines bruns et déliquescents de la densité 2,689. Volume moléculaire 288.

L'analyse Di 18,40-18,47 Pt 25,27,  $\text{Di}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$  46,79 ;  $\text{Di}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$  62,48 au lieu de 18,33 ; 25,18 ; 46,61 et 62,10.

*Azotate de didyme*  $\text{Di}_3\text{AzO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Il forme une masse déliquescente de prismes aplatis et radiés. Densité 2,249. Volume moléculaire 193,9.

L'analyse a donné 38,25 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  au lieu de 38,07.

*Iodate de didyme*  $\text{Di}^2\text{IO}^3,6\text{H}^2\text{O}$  (ou  $2\text{H}^2\text{O}$  séché à  $100^\circ$ ). Précipité amorphe. L'analyse du sel, séché à  $100^\circ$  a donné : 24,86 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  et 70,85 à 68,85 0/0  $\text{I}^2\text{O}^5$  au lieu de 23,66 et 71,27. Le sel perd 9,90 0/0  $\text{H}^2\text{O}$  à  $100^\circ$  (calc. 9,29).

*Periodate de didyme*  $\text{Di}^2\text{IO}^5,4\text{H}^2\text{O}$ . — L'acide periodique donne avec les sels de didyme un précipité amorphe, qui se change bientôt en petits cristaux de la densité 3,760. Volume moléculaire 112. L'analyse a donné 39,18 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  et 43,26 0/0  $\text{I}^2\text{O}^5$  au lieu de 39,43 et 43,47.

*Sulfate de didyme* : 1) *Sel anhydre*  $\text{Di}^2\text{SO}^4$  : a pour densité 3,667. Volume moléculaire 156.

2)  $\text{Di}^2\text{SO}^4,5\text{H}^2\text{O}$ . Ce sel se sépare en prismes rouges et brillants, lorsqu'on évapore la solution du sulfate au bain-marie. Il attire de l'eau avec rapidité, en se transformant dans le sel suivant. Pour cette raison, il est très difficile d'obtenir par l'analyse la quantité d'eau exacte. L'analyse a donné 14,34  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 13,60.

3)  $\text{Di}^2\text{SO}^4,8\text{H}^2\text{O}$ . — Ce sel, le sulfate ordinaire de didyme, a pour densité 2,829. Volume moléculaire 253,1.

*Sulfate de didyme et potassium*  $2(\text{Di}^2\text{SO}^4)9\text{K}^2\text{SO}^4,3\text{H}^2\text{O}$ . — Ce sel double, qui possède exactement la formule du sel analogue du samarium, se sépare sous la forme d'une poudre pesante, lorsqu'on mélange la solution froide de l'acétate de didyme avec le sulfate de potassium. L'analyse a donné :  $\text{Di}^2\text{O}^3$  24,39;  $\text{K}^2\text{O}$  30,59 et  $\text{H}^2\text{O}$  1,91; au lieu de 24,01; 30,65 et 1,95.

*Sulfate de didyme et d'ammonium*  $\text{Di}^2\text{AzH}^2\text{SO}^4,4\text{H}^2\text{O}$ . — Il cristallise en petits cristaux rouges, assez peu solubles et instérables à l'air. Le sel perd à  $100^\circ$   $3\text{H}^2\text{O}$  (trouvé 12,47 0/0 au lieu de 12,73). L'analyse a donné 39,41-40,07 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$ ; 37,34-37,29 0/0  $\text{SO}^3$  et 16,75 0/0  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 39,15; 37,74 et 16,98.

Les cristaux sont, d'après M. Morton, monosymétriques :

$$a:b:c = 0,341727:1:0,46170; \beta = 84^\circ 31' 58''$$

$$\text{Formes} : \infty P; \infty P\infty, P\infty, 2P\infty, \infty P\infty.$$

La densité du sel anhydre est 3,080. Volume moléculaire 114,2.

La densité du sel cristallin est 2,575. Volume moléculaire 164,7.

*Sélénate de didyme*. — 1) *Sel anhydre*  $\text{Di}^2\text{SeO}^4$ . — Il a pour densité 4,442. Volume moléculaire 160,5. — 2) *Sel cristallisé*  $\text{Di}^2\text{SeO}^4,5\text{H}^2\text{O}$ . — Il cristallise par l'évaporation lente en prismes rouges de la densité 3,681. Volume moléculaire 218,1. L'analyse

nné :  $\text{Di}^2\text{O}^3$  41,49-41,71 ;  $\text{H}^2\text{O}$  10,85 au lieu de 41,34 et 41,21.

l'évaporation à la température ordinaire, on obtient des  
ses arrondies, qu'on n'a pas analysées, à cause de la diffi-  
é de séparer l'eau mère. On n'a pas réussi à obtenir avec du  
me, exempt de samarium, le sélénate à  $8\text{H}^2\text{O}$ .

*Sélénate de didyme et de potassium*  $\text{DiK}_4\text{SeO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ . — Par  
poration spontanée (environ  $17^\circ$ ) des solutions de sels com-  
nts, on obtient de beaux prismes rouges, aisément solubles  
l'eau. L'analyse a donné : 29,61 à 29,68 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  ; 8,69 à  
0/0  $\text{K}^2\text{O}$  et 44,85 à 45,09 0/0  $\text{SeO}^3$  au lieu de 29,80 ; 8,46 et  
9.

es cristaux sont, d'après M. Morton, monosymétriques :

$$a:b:c = 0,84906:1:1,12531, \beta = 88^\circ 21'$$

Formes :  $\infty P, \infty P\infty, -P\infty, +\frac{1}{2}P\infty, P\infty, 2P\infty, oP$ .

nsité : 3,176. Volume moléculaire 175,4.

e sel anhydre a pour densité 3,839. Volume moléculaire 121,7.

*Sélénate de didyme et d'ammonium*  $\text{DiAzH}^4_2\text{SeO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ . — Il  
emble au sel précédent. L'analyse a donné  $\text{Di}^2\text{O}^3$  31,21 et  
47,28 au lieu de 30,97 et 47,39.

es cristaux sont *rhombiques*, d'après M. Morton :

$$a:b:c = 0,88784:1:0,7111$$

Formes :  $\infty P, \infty P\infty, \infty P\infty, P\infty$

a densité est 2,959. Volume moléculaire 181,1.

*Sulfite de didyme*  $\text{Di}^2_3\text{SO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$  (ou  $2\text{H}^2\text{O}$  séché à  $100^\circ$ ). Une  
tion d'acide sulfureux dissout l'oxyde de didyme et la solu-  
se trouble, lorsqu'on chauffe, en séparant le sulfite. L'ana-  
a donné 52,55 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  au lieu de 52,53.

*Sélénites de didyme*. — 1) *Sel basique*  $3\text{Di}^2\text{O}^3_8\text{SeO}^2, 21\text{H}^2\text{O}$  (ou  
 $\text{O}$  séché à  $100^\circ$ ). On l'obtient sous forme de précipité hydraté,  
qu'on mélange les solutions des sels de didyme avec le sélé-  
neutre de sodium. L'analyse du sel, séché à  $100^\circ$ , a donné  
:  $\text{Di}^2\text{O}^3$  50,40 et  $\text{SeO}^2$  43,54 au lieu de 49,55 et 44,18. 2) *Sel*  
*le*  $\text{Di}^2\text{O}^3_4\text{SeO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ . — On l'obtient sous forme de préci-  
cristallin par l'addition de l'acide sélénieux à la solution de  
tate de didyme. Le sel perd à  $105^\circ$   $2\text{H}^2\text{O}$ . L'analyse a donné  
28 à 38,62 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  et 50,45 à 50,60 0/0  $\text{SeO}^2$  au lieu de  
14 et 51,27.

*borate de didyme*  $\text{DiBO}^3$ . — On l'obtient par la voie sèche au  
ren de la fusion de l'oxyde de didyme avec du borax. Du verre

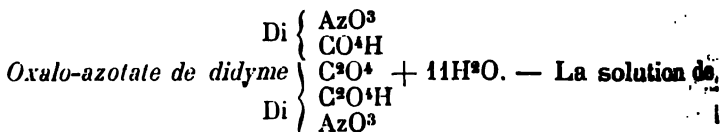
saturé par l'oxyde, le borate se sépare au rouge naissant en petits prismes, qu'on a pu isoler en traitant soigneusement la masse fondue avec de l'eau acidulée par HCl. L'analyse a donné 82,55 O/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  au lieu de 82,59. Densité 5,700. Volume moléculaire 355.

*Anhydrométaphosphate de didyme*  $\text{Di}^2\text{O}^35\text{P}^2\text{O}^5$ . — Si l'on ajoute du sulfate de didyme à l'acide métaphosphorique en fusion, on obtient une masse, qui, traitée par l'eau, laisse une poudre lourde et violette de petits cristaux nets, insolubles dans les acides. L'analyse a donné : 31,80 à 32,05 O/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  et 67,95 O/0  $\text{P}^2\text{O}^5$  au lieu de 31,86 et 68,14. Densité 3,345. Volume moléculaire 1552.

*Carbonate de didyme*  $\text{Di}^23\text{CO}^3,8\text{H}^2\text{O}$ . — Il s'est formé après plusieurs mois dans une solution d'azotate de didyme, qu'on avait précipitée incomplètement par l'ammoniaque étendue. Parmi les flocons de l'azotate basique, on a trouvé des écailles et tables assez volumineuses (5 à 6 millimètres), qu'on a pu isoler en agitant le liquide. L'analyse a donné pour cent :  $\text{Di}^2\text{O}^3$ , 54,54;  $\text{CO}^2$  21,52;  $\text{H}^2\text{O}$  23,72 au lieu de 54,61, 21,71 et 23,68.

La densité : 2,861. Volume moléculaire 212,5.

*Carbonate de didyme et de potassium*. —  $\text{DiK}2\text{CO}^3,6\text{H}^2\text{O}$ . — Une solution de l'acétate de didyme donne avec un excès de bicarbonate de potassium un précipité amorphe, qui se change après quelque temps en aiguilles aplaties. L'analyse du sel, séché dans du papier, a donné : 40,05 à 40,32 O/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$ , 12,04 à 12,09 O/0  $\text{K}^2\text{O}$  et 26,14 O/0  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 40,58; 11,51 et 26,40.



l'oxalate de didyme dans l'acide azotique dépose par l'évaporation sur la potasse caustique de grands cristaux brillants, souvent d'une longueur de 2 à 3 centimètres. Le composé est très altérable. L'eau le décompose et à l'air il perd de l'acide azotique. Son analyse a donné :

|                                   | Trouvé. |       | Calculé. |
|-----------------------------------|---------|-------|----------|
| $\text{Di}^2\text{O}^3$           | 39,14   | 38,94 | 38,07    |
| $\text{C}^2\text{O}^3$            | 25,38   |       | 24,77    |
| $\text{Az}^2\text{O}^5$           | 11,16   | 11,82 | 11,77    |
| $\text{H}^2\text{O}$              | 21,66   |       | 24,77    |
| Densité : 2,424. Vol. mol. 359,7. |         |       |          |

*Vanadates de didyme*. — 1) *Orthovanadate*  $\text{DiVO}^4$ . — Les so-

lutions neutres du métavanadate d'ammonium et de l'azotate de didyme donnent un précipité grisâtre d'une extrême division. Par la fusion avec du chlorure de sodium, on n'a pas obtenu le sel en forme cristalline, mais seulement une poudre fine et grisâtre de la densité 4,961. Volume moléculaire 51,8. L'analyse a donné 64,85 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  et 34,91 0/0  $\text{V}^2\text{O}^5$  au lieu de 64,59 et 35,41.

2) *Sel acide*  $\text{Di}^2\text{O}^3\text{V}^2\text{O}^5, 28\text{H}^2\text{O}$ . — Si l'on mélange les solutions du bivanadate de sodium avec l'azotate de didyme, on obtient un précipité (probablement le sel précédent), et la solution orangée dépose bientôt des cristaux bien formés, dont l'analyse a donné :  $\text{Di}^2\text{O}^3$  19,18,  $\text{V}^2\text{O}^5$  51,50 et  $\text{H}^2\text{O}$  28,39 au lieu de 19,01; 52,12 et 28,87. Densité 2,494. Volume moléculaire 350 (ou 700). *Forme cristalline*, d'après M. Morton, monosymétrique :

$$a:b:c = 1,61389:1:1,63433. \beta = 81^\circ 18'$$

$$\text{Combinaisons} : \infty \text{ P}, \infty \text{ P}, \infty \text{ P}, + \text{P}, - \text{P}, + \text{P}.$$

*Formiate de didyme*  $\text{Di}^2\text{CHO}^2$ . — On l'a obtenu en saturant de l'acide formique bouillant avec de l'oxyde de didyme. Poudre violette et peu soluble. Densité 3,430. Volume moléculaire 80,8. L'analyse a donné 59,64 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  au lieu de 59,93.

*Acétate de didyme*  $\text{Di}^2\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ . — Il cristallise à  $15^\circ$  environ en grands cristaux bien formés, qui perdent  $3\text{H}^2\text{O}$  à  $110^\circ$ .

L'analyse a donné 42,64 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  au lieu de 42,46. Densité 1,882. Volume moléculaire 207,8.

Par l'évaporation de la solution au bain-marie, on obtient le sel  $\text{Di}^2\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$  en aiguilles rouges. Ce sel a pour densité 2,237. Volume moléculaire 150,6. Son analyse a donné 49,38 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  au lieu de 49,26.

Le sel anhydre, obtenu par le chauffage des sels cristallisés à  $220^\circ$  a pour densité 2,157. Volume moléculaire 150,1.

C'est une chose bien remarquable que la densité du sel anhydre ait été trouvée inférieure à celle du sel à  $1\text{H}^2\text{O}$ ; je ne puis m'expliquer ce fait. Le sel anhydre était parfaitement soluble dans l'eau et la solution donna par l'évaporation spontanée des cristaux du sel à  $4\text{H}^2\text{O}$ .

*Propionate de didyme*  $\text{Di}^2\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ . — Il cristallise en prismes rouges. Leur forme est, d'après M. Morton, monosymétrique :

$$a:b:c = 1,32544:1:1,0642. \beta = 76^\circ 53'$$

$$\text{Combinaisons} : \infty \text{ P}, \infty \text{ P}, + \text{P}, - \text{P}, \infty \text{ P}.$$



L'analyse a donné :  $\text{Di}^2\text{O}^3$ , 40,06 à 40,23 26,20, H 5,19 et 13,03 au lieu de 40,00 ; 26,02 ; 5,06 et 13,01.

Densité du sel cristallisé : 17,41. Volume moléculaire 238.

Densité du sel anhydre 1,861. Volume moléculaire 194.

*Éthylsulfate de didyme*  $\text{Di}^2\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^4 + 9\text{H}^2\text{O}$ . — Il forme de grands cristaux bien formés, qui se décomposent à 100°. La forme cristalline est, d'après M. Morton, hexagonale :

$$a:c = 1:0,50843$$

Combinaisons :  $\infty \text{P}, \infty \text{P}^2, 2\text{P}^2, \text{P}, 2\text{P}$ .

L'analyse a donné 24,63 0/0  $\text{Di}^2\text{O}^3$  au lieu de 24,45. Densité 1,863. Volume moléculaire 364,5.

En comparant les densités et les volumes moléculaires des composés du samarium et du didymium, on trouve en règle générale, que la densité des sels de samarium est supérieure à la densité des sels de didymium, mais qu'au contraire le volume des composés du samarium est inférieur au volume des sels de didymium. Il y a une exception notable à cette règle, en ce qui concerne les sélénates anhydres.

**Remarques sur quelques critiques de M. FRIEDEL, à propos de l'hydrate de chloral; par M. L. TROOST.**

M. Friedel, en parlant de l'hypothèse d'Avogadro, a rappelé dernièrement (1) ma discussion avec M. Wurtz sur l'existence de l'hydrate de chloral à l'état de vapeur et émis à ce sujet des opinions personnelles qui me forcent à revenir sur un sujet que je croyais épuisé.

Il y perpétue une confusion entre le sens du mot *dissociation* et celui des mots *décomposition complète*. Dans ce dernier cas cependant, on n'a qu'un mélange des gaz composants, tandis que, dans le premier cas, le mélange contient, outre les gaz composants, une certaine quantité du gaz composé. Cette confusion est d'autant plus fâcheuse dans la discussion des théories chimiques, que la signification nette et précise du mot *dissociation* s'impose chaque jour davantage, par suite des observations multipliées qui affirment de plus en plus l'importance de la belle découverte de H. Sainte-Claire Deville.

C'est cette confusion regrettable qui a fait croire à M. Friedel qu'il y avait eu intérêt à élever la température (à 100° par exem-

(1) Numéro supplémentaire destiné à être annexé au présent tome 43, p. 56, 57, 65.

ple) dans les expériences sur l'hydrate de chloral. Cela eût été avantageux en effet s'il s'était agi d'établir que l'hydrate de chloral a une tension de dissociation, car, en général, la tension de dissociation croît avec la température; mais c'est le contraire qui est utile quand il s'agit, comme dans le cas actuel, de distinguer si un corps a simplement une tension de dissociation ou s'il est complètement décomposé. Aussi, après avoir opéré à 78°, ai-je répété les mêmes expériences (1) à la température de 60°.

M. Friedel suppose que mes expériences ont été faites sur *un très petit volume de vapeur*, tandis que celles de M. Wurtz auraient été réalisées sur des volumes plus grands, et par suite sur des poids plus considérables de matières; or, c'est précisément l'inverse qui a constamment eu lieu: M. Wurtz, en effet, opérait dans des tubes d'Hofmann ordinaires, tandis que, pour mes expériences, j'avais modifié ce tube en y faisant souder à la partie supérieure un renflement cylindrique ayant une capacité qui a varié de 800 centimètres cubes à 1 litre (2). C'est en augmentant ainsi le volume de la chambre barométrique, et non en élevant la température, que l'on peut éviter les causes d'erreur dont parle M. Friedel (introduction accidentelle d'une petite quantité d'eau ou d'air).

C'est grâce à cette disposition que j'ai pu toujours employer des poids relativement considérables de matière, tout en opérant **sous les faibles pressions** indispensables pour que la loi des **mélanges des gaz** et des vapeurs soit applicable. Les expériences faites sous des pressions un peu fortes ne pouvant conduire à aucune conclusion (3).

C'est grâce à cette même disposition que j'ai pu établir que, dans la vapeur d'hydrate de chloral sous faible pression, l'efflorescence de l'oxalate de potasse cristallisé se fait avec assez de rapidité, au moins dans les premiers moments, tandis que dans

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (5<sup>e</sup> série), t. 43, p. 419 et t. 44, p. 155.

(2) *Annales de Chimie et de Physique* (5<sup>e</sup> série), t. 43, p. 411 et t. 44, p. 155.

(3) En effet, M. V. Regnault a démontré que dans les mélanges de deux vapeurs fournies par des corps susceptibles de dissolution réciproque, la tension totale observée est toujours, par les fortes pressions, très inférieure à la somme des pressions partielles; elle peut même, dans le voisinage du point de saturation, ne pas dépasser la tension de l'une des vapeurs isolées.

la vapeur d'hydrate de chloral sous forte pression (1), c'est avec une lenteur extrême que paraît se produire l'efflorescence, même dans les premiers moments.

Cette influence de la pression m'a permis d'expliquer la divergence des conclusions que M. Wurtz et moi avions tiré d'expériences, en apparence analogues, mais exécutées, en réalité, dans des conditions complètement différentes.

M. Friedel cite comme preuve de la décomposition complète de la vapeur d'hydrate de chloral, les expériences où l'oxalate de potasse *déshydraté*, introduit dans une atmosphère de cette vapeur, a paru se comporter à peu près comme dans un mélange à volumes égaux d'air et de vapeur d'eau ou de chloroforme et de vapeur d'eau; mais il oublie qu'après avoir répété ces expériences j'ai établi (2) qu'il n'en est nullement ainsi quand on se place dans des conditions où le *phénomène physique d'hygrométrie* se produit seul, c'est-à-dire sous faible pression. Au contraire, lorsqu'on opère sous les pressions relativement élevées, indiquées dans les expériences prolongées de M. Wurtz, il se produit une *réaction chimique* avec formation de chlorure de potassium.

Il en résulte manifestement qu'il est impossible de tirer aucune conclusion d'expériences réalisées dans ces dernières conditions.

M. Friedel cite encore (3) comme particulièrement démonstrative l'expérience où, après avoir introduit de l'oxalate de potasse cristallisé dans deux tubes barométriques maintenus à 100° et contenant l'un de la vapeur d'hydrate de chloral, l'autre un égal volume de vapeur de chloroforme, sous une assez forte pression, M. Wurtz constatait que, dans les premiers moments, le mercure baissait dans le dernier de ces tubes, tandis qu'il ne s'abaissait pas dans l'autre. Mais pour montrer la véritable portée de cette expérience, j'ai fait remarquer (4) que dans le chloroforme, c'est-à-dire dans un *gaz sec*, l'efflorescence du sel hydraté doit se produire, au moins dans les premiers moments, avec rapidité, tandis que dans l'hydrate de chloral, c'est-à-dire dans un *gaz humide* (mélange de vapeurs d'hydrate de chloral, de chloral anhydre et d'eau libre), l'efflorescence de l'oxalate neutre de potasse ne pou-

(1) Comme on le fait généralement, pour avoir des poids notables de matière, quand on expérimente dans de petits volumes.

(2) *Annales de Chimie et de Physique* (5<sup>e</sup> série), t. 22, p. 161 et suivantes.

(3) *Bull. de la Soc. chim.*, numéro à annexer au présent tome 62, p. 65

(4) *Annales de Chimie et de Physique* (5<sup>e</sup> série), t. 22, p. 164.

vait se produire et manifester son effet qu'avec une **extrême** lenteur. La différence des phénomènes observés dans **les deux tubes** s'explique donc facilement : elle prouve que la **vapeur d'hydrate de chloral** a une tension de dissociation, *ce que j'avais démontré*; mais elle ne saurait être invoquée pour établir que cette **vapeur** est complètement décomposée. L'interprétation que **M. Friedel** donne de cette expérience est une nouvelle preuve de l'inconvénient qu'il y a, pour les discussions de principes, à confondre le sens du mot *dissociation* avec celui des mots *décomposition complète*.

**Réponse de M. FRIEDEL.**

Dans la note précédente, M. Troost me prend à **partie** au sujet d'opinions personnelles, dit-il, que j'ai émises au sujet de sa discussion avec Wurtz, sur l'hydrate de chloral. Je ferai remarquer d'abord que je n'ai pas émis d'opinions personnelles. Ayant eu à écrire une notice biographique sur mon bien regretté maître et ami, j'ai rendu compte de ses recherches et de ses idées, et j'ai dû rappeler, entre autres, celles sur l'hydrate de chloral, ce que j'ai fait en ménageant autant qu'il m'a été possible la susceptibilité de mon honorable confrère. Faut-il ajouter que les expériences de Wurtz, répétées un grand nombre de fois, mises sous les yeux de nombreux savants dans son laboratoire, comme dans la conférence faite par lui à la Société chimique de Londres, ont porté la conviction dans mon esprit, ainsi que dans celui de la grande majorité des chimistes?

Je crois donc, aussi bien que M. Troost, le débat épuisé, et il ne me semble pas utile d'y rentrer par la discussion de tel ou tel point spécial. Les expériences sont contradictoires; libre à chacun de choisir celles qui lui inspirent le plus de confiance.

**En ce qui concerne** la confusion que m'attribue M. Troost entre le sens des mots *décomposition complète* et *dissociation*, elle ne m'est pas non plus personnelle, mais j'en prends volontiers la responsabilité. Ces mots sont employés, en général, d'une manière qui me paraît fort rationnelle, mais sur laquelle il n'est pas possible de discuter, puisque les définitions sont libres.

Le mot de dissociation a servi à H. Sainte-Claire Deville pour désigner ce fait si important, découvert par lui, de la *décomposition partielle* de certains corps s'accroissant avec la température. Il a été appliqué par Wurtz et bien d'autres savants, et cela tout naturellement, au cas aussi où la *décomposition*, s'accrois-

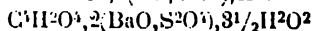
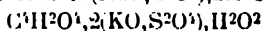
sant de plus en plus, finit par devenir totale. Le sens en a été limité aux phénomènes de décomposition suivis d'une recombinaison qui s'effectue pendant le refroidissement. Le mot de décomposition reste employé pour désigner les phénomènes irréversibles.

Je ne pense pas qu'il y ait là de confusion dans les idées, mais qu'un degré de plus dans l'avancement d'un phénomène progressif doive faire changer le mot employé pour le désigner. D'ailleurs, à vrai dire, les moyens nous manquent, en général, pour décider si la dissociation est totale ou si elle approche seulement de l'état. Nous n'en jugeons guère que par les densités de vapeur, et celles-ci ne se déterminent pas avec une exactitude assez grande pour qu'il soit possible d'affirmer que, dans telle vapeur dont le volume répond sensiblement à un dédoublement complet, il ne reste pas quelques centièmes de vapeur non dissociée.

Quoi qu'il en soit, et, même en admettant qu'il puisse exister encore de légères incertitudes en ce qui concerne tel ou tel corps particulier, l'hypothèse d'Avogadro se trouve vérifiée dans un nombre si grand de cas, qu'il nous paraît impossible de lui refuser le caractère d'une loi générale. Ses adversaires ont dû se réfugier dans l'hypothèse de corps se dissociant sans changer de volume, et cela dans des conditions bien particulières. Car successivement ils ont dû reconnaître que tous les corps occupant quatre volumes de vapeur sont à l'état de dissociation au moins partielle. Ils auraient fermé la bouche à leurs contradicteurs en leur montrant de parcelles vapeurs non dissociées. Mais de celles-là, on n'en connaît pas, et c'est un fort argument en faveur de la dissociation complète, ou à peu près complète, de celles qui n'ont pas la condensation normale.

**Sur le glyoxal-bisulfite d'ammoniaque ; par H. DE FORCRAND (1).**

D'après Debus (1), le glyoxal-bisulfite d'ammoniaque aurait pour composition  $C^2H^2O^4, 2(AzH^1O, S^2O^4)$ , tandis que les autres glyoxal-bisulfites contiennent toujours au moins  $H^2O^2$ , soit



Le composé ammoniacal ferait donc exception dans la série.

Cette anomalie est d'autant plus importante qu'on a rapproché

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. 102, p. 22.

ce fait de la composition du glyoxylate d'ammoniaque qui aurait aussi pour formule  $C^4H(AzH^4)O^6$ , tandis que tous les autres glyoxylates et l'acide glyoxylique lui-même ont pour composition  $C^4HMO^2, H^2O^2$ . Dans les deux séries, cette molécule d'eau ne peut être éliminée, même à 100°.

Cette double exception a fourni à M. Engel (1) l'occasion de remarquer que ces deux composés ammoniacaux pourraient être considérés non pas comme de véritables sels, mais comme des dérivés azotés d'une nature spéciale qu'il a appelés des *acidamines*.

Debus n'ayant préparé qu'une faible quantité de glyoxal-bisulfite d'ammoniaque, j'ai cru devoir reprendre les analyses de ce corps dont j'avais à ma disposition une centaine de grammes. En voici les résultats :

|                                 |                                 | Trouvé. |                          |
|---------------------------------|---------------------------------|---------|--------------------------|
|                                 |                                 | I       | II                       |
| C                               | .....                           | 9,13    | 8,91                     |
| H                               | .....                           | 4,57    | 4,58                     |
| AzH <sup>4</sup> O              | { par la chaux sodée au rouge.  | 20,52   |                          |
|                                 | { par la chaux à l'ébullition . | 20,16   | (moyenne de 9 analyses). |
|                                 | { par la potasse à froid . . .  | 19,91   |                          |
| S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . | .....                           | 49,74   |                          |

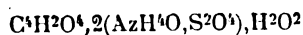
tandis que le calcul exige :

| Pour $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4)$ pour $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2$ |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| C                                                                               | ..... | 10,08 |
| H                                                                               | ..... | 4,20  |
| AzH <sup>4</sup> O                                                              | ..... | 21,85 |
| S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .                                                 | ..... | 53,78 |
|                                                                                 |       | 9,37  |
|                                                                                 |       | 4,69  |
|                                                                                 |       | 20,31 |
|                                                                                 |       | 50,00 |

Les analyses publiées par Debus donnaient :

|                                         | I     | II   | III  |
|-----------------------------------------|-------|------|------|
| C                                       | 10,13 | 9,83 |      |
| H                                       | 4,53  | 4,48 |      |
| AzH <sup>4</sup> O (non dosé) . .       |       |      |      |
| S <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . . . . . |       |      | 52,8 |

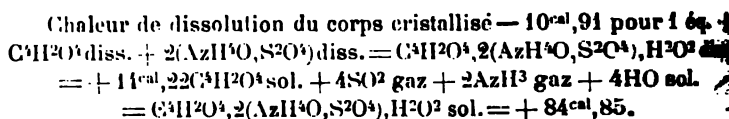
Il résulte de là que la formule du glyoxal-bisulfite d'ammoniaque cristallisé est :



et que l'anomalie signalée par Debus n'existe pas. La chaleur de

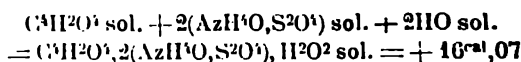
(1) C. R., t. 98, p. 574 et 630.

formation de ce corps a été déterminée par des procédés analogues à ceux que j'ai décrits pour les autres glyoxal-bisulfites. J'ai trouvé ainsi à  $+ 11^{\circ}$  :



ou à partir de  $4\text{HO liq.} \dots\dots\dots + 87,72$

et pour la combinaison dissoute ...  $+ 73,94$  et  $+ 76,81$ .



ou à partir de  $2\text{HO liq.} \dots\dots\dots + 17^{\text{ca}},50$ .

et pour la combinaison dissoute ...  $+ 5^{\text{cal}},16$  et  $+ 6^{\text{cal}},59$ .

Enfin pour l'action de l'acide glyoxal-disulfureux dissous  $\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^3, 2\text{S}^2\text{O}^3$  sur  $2\text{AzH}^1\text{O}$  dissous on aurait :

$$+16^{\text{cal}},27 \times 2.$$

**Substitution bromée de l'hydrogène phénolique. Tribromophénol bromé; par M. E. WERNER.**

On sait que, en faisant réagir l'eau de brome sur le phénol ordinaire, l'orciné, la résorcine, les acides oxybenzoïques, ou substitué, après trois équivalents d'hydrogène benzénique, en présence d'un excès de réactif, un 4<sup>e</sup> équivalent d'hydrogène : l'hydrogène phénolique ou de l'hydroxyle. Je me suis proposé d'étudier ces intéressants composés. Je vais exposer maintenant l'étude sur le tribromophénol bromé.

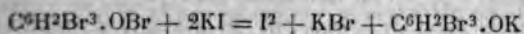
En agitant le tribromophénol en poudre avec de l'eau de brome il se forme des quantités assez considérables de tribromophénol bromé; mais la transformation n'est jamais totale, parce que le tribromophénol se groupe facilement en grumeaux.

La transformation du phénol en tribromophénol bromé est certaine et complète si l'on suit la marche suivante, qui repose sur le même principe que la marche de M. Benedikt : on dissout l'équivalent de phénol dans 60 litres d'eau et on verse rapidement dans un volume quelconque de cette solution un volume égal d'eau de brome, contenant au moins 20 grammes de brome par litre. On agite, seulement quelques instants, et on laisse en repos le liquide trouble, couleur jaune citron; puis, après quelques minutes, quand le liquide s'éclaircit par le haut en repre-

nant la couleur de l'eau de brome, on agite un peu de nouveau ; le tribromophénol bromé se dépose alors en écailles cristallines.

Ces écailles lavées à l'eau froide et séchées dans le vide ont donné 78.32 0/0 de brome (théorie 78.05 0/0 pour  $C^6H^2Br^3.OBr$ ). Recristallisées dans le chloroforme bouillant, elles ont donné 78.00 0/0 de brome.

Ce produit abandonne, comme on sait, facilement un équivalent de brome. J'ai trouvé la réaction suivante très sensible et qui démontre bien la fonction chimique de ce composé. Un cristal d'iodure de potassium touché par un cristal de tribromophénol bromé dégage de l'iode ; si on agite avec une dissolution d'iodure de potassium il se fait la réaction suivante :



comme le prouve le dosage de l'iode par l'acide sulfureux ; en même temps se dépose du tribromophénol, qui donne à l'analyse par la chaux 72.48 0/0 de brome (théorie 72.50 0/0).

Pour éviter les complications, qui proviennent de l'agglomération de la matière en poudre, je dissous le tribromophénol bromé dans un peu de chloroforme et à cette solution j'ajoute l'iodure de potassium dissous, en agitant fortement, et je dose l'iode libre par l'hyposulfite de soude :

0sr,7323 de tribromophénol bromé ont donné 0sr,4527 d'iode libre au lieu de 0sr,4529.

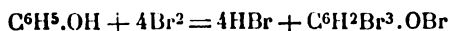
Ainsi le brome substitué à l'hydrogène de l'hydroxyle est enlevé totalement par l'iodure de potassium et peut se doser par ce moyen.

La facilité avec laquelle s'opère cette régénération distingue nettement le 4<sup>e</sup> équivalent de brome.

L'alcool froid décompose aussi le tribromophénol bromé ; après 12 heures de contact, l'eau précipite de la solution un mélange de tribromophénol et de tribromophénol bromé ; au bout de plusieurs jours le brome libre ayant disparu, l'eau ne précipite alors que du tribromo-phénol.

La soude (1 équivalent = 1 litre) dissout le tribromophénol bromé à la température ordinaire en le décomposant d'une manière analogue.

*Étude thermique.* — Après avoir vérifié par des analyses que la réaction qui engendre le tribromophénol bromé est la suivante :





j'ai mesuré la chaleur de formation de ce composé par trois procédés :

1° *Action du brome dissous sur une solution de phénol.*

On obtient à  $14^{\circ} + 73^{\text{cal}}_{\text{cl}},69$ .

Comme contrôle on a analysé dans trois expériences le produit formé.

On a trouvé :

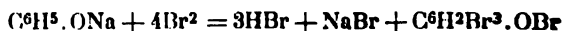
1) 78.30 0/0 de brome (théorie 78.05 0/0)

2) 78.13 0/0 —

3) 78.20 0/0 —

Dans une expérience le tribromophénol bromé a été recueilli et pesé ; on trouve  $2^{\text{gr}},06$  au lieu de  $2^{\text{gr}},05$ .

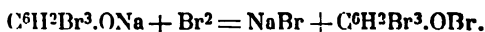
2° *Action de l'eau de brome sur le phénate de soude dissous :*



On a obtenu vers  $10^{\circ}$  :

Phénate dissous et brome diss. . . +  $80^{\text{cal}}_{\text{cl}},02$

3° *Action du brome dissous sur le tribromophénate de soude dissous :*



On trouve à  $15^{\circ}$  :

Tribromophénate de soude diss. et brome diss. . . +  $13^{\text{cal}}_{\text{cl}},22$

En définitive on a donc pour la réaction :



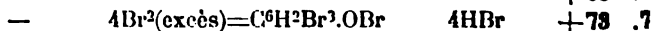
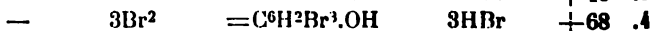
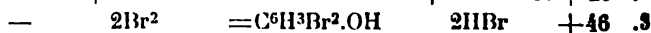
Premier procédé . . . +  $73^{\text{cal}}_{\text{cl}},69$

Deuxième — . . . +  $73^{\text{cal}}_{\text{cl}},72$

Troisième — . . . +  $73^{\text{cal}}_{\text{cl}},90$

Moyenne. +  $73^{\text{cal}}_{\text{cl}},77$

Comparons maintenant avec des chiffres obtenus dans des mêmes conditions pour les trois équivalents d'hydrogène (1) :



On voit que la substitution du premier hydrogène dégage  $26^{\text{cal}}_{\text{cl}},3$ , du second  $20^{\text{cal}}_{\text{cl}},0$ , du troisième  $22^{\text{cal}}_{\text{cl}},1$  et pour le quatrième seulement  $5^{\text{cal}}_{\text{cl}},3$ , nombre dont la petitesse explique la faci-

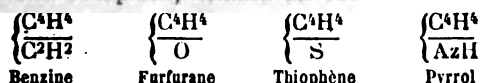
(1) Bull. Soc. ch. 1885, t. 43, p. 152.

lité avec laquelle le quatrième équivalent de brome peut être enlevé.

Remarquons que le brome se substitue à l'hydrogène phénolique avant de se substituer aux deux autres équivalents d'hydrogène benzinique et que ces deux derniers ne peuvent être remplacés directement par le brome sans intervention d'une énergie étrangère.

Je me permets de conclure que les deux équivalents d'hydrogène benzinique diffèrent thermiquement des quatre autres équivalents d'hydrogène contenus dans le phénol.

Il me semble que cette conclusion s'étend à la benzine, ce qui peut rendre compte de quelques phénomènes dans la série aromatique. Je suppose que les deux équivalents inattaqués font partie d'un même groupe acétylène tout à fait différent des deux autres et qui peut être remplacé, comme on voit :



Je n'insiste pas pour le moment sur cette formule de constitution ; je veux seulement faire connaître que depuis longtemps, en réfléchissant à la synthèse de la benzine, elle s'est présentée à mon esprit.

C'est pour vérifier toutes les conséquences qui résultent d'une telle constitution que je me suis engagé dans l'étude thermique des isomères aromatiques.

**Chaleur de combustion de la houille de Ronchamp ;**  
par M. SCHEURER-KESTNER (1).

M. Stohmann, répondant à la note qui a été publiée dans le *Bulletin de la Société chimique*, en 1883, m'oppose des observations relatives à son calorimètre, dont j'avais critiqué l'emploi. Il ne m'en coûte pas de reconnaître qu'entre des mains habiles et dans un grand nombre de cas, l'appareil employé par M. Stohmann ne puisse rendre de bons services ; mais j'estime que l'impossibilité de peser les cendres obtenues par la combustion d'un échantillon de houille constitue une difficulté très grande, si toutefois elle n'est pas insurmontable.

Lorsqu'on a affaire à un combustible très chargé de substances minérales, on réussit rarement à obtenir un échantillon pulvérisé qui donne des résultats concordants quant à sa teneur en cen-

(1) Voir le *Bull. de la Société chimique*, du 5 octobre 1883.

dres ; les parties minérales sont répandues dans la houille, dans certaines houilles surtout, d'une manière tellement inégale, que, malgré tous les soins que nous avons mis, M. Meunier-Dollfus et moi, en 1869, à prélever les échantillons, à les pulvériser et à les mélanger, nous ne sommes presque jamais arrivés à obtenir une moyenne exacte de la composition du combustible. Les parties les plus lourdes se séparent, par l'agitation, des parties les plus légères, et gagnent le fond des vases dans lesquels on opère, tandis que les autres se réunissent vers la surface. Heureusement, la teneur en cendres n'a aucune influence sur la composition et la chaleur de combustion, de sorte qu'il est inutile de chercher à obtenir un mélange parfait, ni de pulvériser la houille lorsqu'on peut, comme nous l'avons fait, peser les cendres obtenues, après la combustion dans le calorimètre et après l'analyse élémentaire.

Nous avons obtenu, malgré toutes nos précautions, des résultats variant quelquefois de 12.49 à 16.74 0/0 de cendres pour le même échantillon de houille pulvérisé et introduit dans un tube en verre fermé par un bout ; un autre a donné 12.84 et même 13.57 ; quelques-uns seulement, par suite sans doute d'une constitution plus régulière de la houille elle-même, ont donné des nombres très rapprochés. Mais on ne peut jamais être sûr de posséder un échantillon homogène représentant la moyenne d'un combustible, si l'on n'a, au préalable, fait un nombre suffisant de dosages qui permettent de constater que le mélange est parfait.

L'inégalité avec laquelle les parties minérales sont répandues dans certaines masses houillères est facile à reconnaître. J'ai prélevé un morceau de houille du poids d'un kilogramme environ sur un tas de combustible provenant de Ronchamp. Ce morceau a été divisé en quelques fragments, et l'un de ceux-là en fragments beaucoup plus petits, ayant la grosseur d'un pois. En dosant les cendres dans ces fragments, j'y ai trouvé entre 12.82 et 18.60 de cendres. M. Stohmann, dans la communication qu'il a faite à M. Bunte, n'indique pas la quantité de cendres des combustibles brûlés dans son calorimètre. C'est une lacune qui a besoin d'être comblée. Mais j'attends, vainement, depuis une année que M. Stohmann a annoncé la publication de ses expériences. M. Stohmann s'est borné à indiquer les nombres trouvés par la combustion de la houille brute ; il importe de connaître la

chaleur de combustion de la houille pure; mais jusqu'à présent aucune communication de M. Stohmann n'est venu nous éclairer sur ce point. Cependant, il m'a paru impossible de rester dans l'indécision plus longtemps, et j'ai pris le parti de recourir à de nouvelles expériences. J'ai choisi, à cet effet, la houille de Ronchamp, sur laquelle M. Meunier-Dollfus et moi nous avons fait l'étude la plus complète.

L'échantillon de houille sur lequel ont porté mes essais a été prélevé sur un wagon parti de la mine de Ronchamp au mois de décembre 1884. L'analyse a donné les résultats suivants, calculés sur la houille pure, séchée à 110°, et déduction faite des cendres :

|                                  | I     | II    | III      | IV    |
|----------------------------------|-------|-------|----------|-------|
| Carbone . . . . .                | 89.22 | 89.14 | 88.91    | 89.13 |
| Hydrogène . . . . .              |       | 5.15  | 5.15     | 4.99  |
| Azote . . . . .                  | 1.30  |       |          |       |
| Soufre . . . . .                 | 1.03  |       |          |       |
|                                  |       |       | Moyenne. |       |
| Carbone . . . . .                |       |       | 89.09    |       |
| Hydrogène . . . . .              |       |       | 5.09     |       |
| Azote . . . . .                  |       |       | 1.30     |       |
| Soufre . . . . .                 |       |       | 1.03     |       |
| Oxygène par différence . . . . . |       |       | 3.49     |       |
|                                  |       |       | 100.00   |       |

L'opération calorimétrique a été faite, comme celles de 1869, dans le calorimètre de Favre et Silbermann, en alimentant la combustion par un mélange de deux tiers d'oxygène et d'un tiers d'air, et en me servant de la nacelle dont nous avons donné la description. La matière a été employée en petits fragments, la combustion se faisant mieux que lorsqu'elle est en poudre et donnant lieu à une formation moindre de coke.

0<sup>sr</sup>,4507 de substance, séchée à 110°, cendres déduites, ont donné :

|                             |                       |                                    |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Eau formée . . . . .        | 0 <sup>sr</sup> .0115 | Hydrogène = 0 <sup>sr</sup> .00127 |
| Acide carbonique . . . . .  | 0 .1665               | CO = 0 .1059                       |
| Carbone non brûlé . . . . . | 0 .0305               |                                    |

Élévation de température de l'eau du calorimètre, représentant avec le vase et ses accessoires 2,117 calories = 1°,6575 (corrections faites).

|                                                                  |             |
|------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1°. 6875 à 2117 calories . . . . .                               | = 3572 cal. |
| Carbone non brûlé 0.0305 à 8080 calories . . . . .               | = 246       |
| Oxyde de carbone 0 <sup>sr</sup> .1059 à 2403 calories . . . . . | = 254       |
| Hydrogène 0 <sup>sr</sup> .00127 à 34500 calories . . . . .      | = 43        |
| 0 <sup>sr</sup> ,4507 de substance ont produit . . . . .         | 4115 cal.   |

## 378 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Soit 9,130 calories pour l'unité de poids.

Comparons ces résultats à ceux que j'ai obtenus en 1869 avec M. Meunier-Dollfus. Les deux échantillons de houille de Ronchamp que nous avons étudiés et dont la composition chimique se rapproche le plus de celui de 1884, donnent, par comparaison avec ce dernier :

|                        | 1 <sup>er</sup> échantillon<br>de 1869. | 2 <sup>e</sup> échantillon<br>de 1884. | 3 <sup>e</sup> échantillon<br>de 1869. |
|------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Carbone . . . . .      | 89.96                                   | 89.09                                  | 88.38                                  |
| Hydrogène . . . . .    | 5.09                                    | 5.09                                   | 4.42                                   |
| Azote . . . . .        | 1.28                                    | 1.30                                   | 1.20                                   |
| Oxygène et soufre . .  | 3.67                                    | 4.52                                   | 6.00                                   |
|                        | <hr/> 100 00                            | <hr/> 100.00                           | <hr/> 100.00                           |
| Chaleur de combustion. | 9167                                    | 9130                                   | 9117                                   |

L'échantillon de 1884 vient se placer, tant pour sa composition chimique que pour sa chaleur de combustion, entre les deux échantillons de houille de Ronchamp de 1869. La concordance entre le nombre est telle qu'il est impossible de concevoir des doutes sur la valeur des résultats que nous avons obtenus, M. Meunier-Dollfus et moi, en 1869. A quinze ans de distance, avec le même appareil, il est vrai, mais contre lequel on n'a jamais soulevé aucune critique, j'ai retrouvé les mêmes nombres; le thermomètre seul était changé, celui de 1869 ayant été brisé; ce changement lui-même est une garantie de plus pour nous. Ces faits répondent suffisamment, et d'une manière définitive, à des critiques dépourvues, du reste, de la sanction de l'expérience; j'entends de l'expérience permettant de comparer les résultats entre eux en ramenant le calcul à la houille pure.

En calculant la chaleur de combustion de la houille de Ronchamp d'après sa composition chimique, on reconnaît que l'expérience a donné des nombres non seulement supérieurs au résultat du calcul fait d'après la formule de Dulong, mais aussi supérieurs au total de la simple addition de la chaleur de combustion des éléments qui composent la houille. Cette conclusion est conforme à celle que nous avons tirée de nos recherches antérieures.

Dans nos premières expériences, nous avons négligé de tenir compte du soufre, que nous n'avions pas dosé; j'ai voulu me rendre compte de son influence, et je l'ai déterminé dans la

houille de Ronchamp; mais on verra que c'est une quantité négligeable dans les calculs que nous avons faits (1).

|                                               |      |
|-----------------------------------------------|------|
| Carbone 89.09 à 8080 calories. . . . .        | 7198 |
| Hydrogène 5.09 à 34500 calories. . . . .      | 1756 |
| Soufre 1.03 à 2200 calories . . . . .         | 22   |
| Total des calories fournies par les éléments. | 8976 |
| Hydrogène correspondant à l'oxygène ren-      |      |
| fermé dans la houille 0.43 à 34500 calories . | 149  |
| Calories calculées d'après la formule de      |      |
| Dulong. . . . .                               | 8827 |

L'excédent obtenu par l'expérience est de 1.71 0/0 (154 calories) dans le premier calcul et de 3.43 0/0 dans le second. Si l'on néglige le soufre, ces nombres deviennent 2 et 3.69 0/0.

L'intérêt de la connaissance exacte de la chaleur de combustion des houilles est considérable. Nos expériences sur les chaudières à vapeur (2) ont établi que 20 à 25 0/0 du calorique développé par le combustible ne se retrouvent ni dans la vapeur, ni dans les gaz de la combustion, ni dans les cendres. Nous avons cru pouvoir attribuer ce déficit à la chaleur perdue dans les surfaces enveloppantes, rayonnement et transmission dans les machineries, etc. M. Bunte pensait que cette perte était exagérée et due en grande partie à l'exagération de nos nombres représentant la chaleur de combustion des houilles; et cependant nous avons obtenu le même résultat en chauffant la chaudière avec du charbon de bois. Malgré cette preuve, à laquelle rien n'a pu être opposé, j'ai cru qu'il était bon d'insister, et c'est pourquoi j'ai pris le parti de vérifier moi-même nos expériences d'autrefois, afin qu'il soit bien établi si, oui ou non, la perte de chaleur la plus considérable dans le chauffage des chaudières à vapeur à foyer extérieur est due à son passage dans les enveloppes. Sur 100 calories fournies par la houille brûlée sur la grille, 39 ont été perdues, et sur ces 39, 23 1/2 n'ont pu être retrouvées et se sont réparties dans les surfaces enveloppantes. Cette indication est de nature à diriger les efforts des constructeurs et des ingénieurs, et il est de la dernière importance qu'elle soit basée sur des faits incontestables. C'est ce que je pense avoir obtenu aujourd'hui

(1) Je suppose que tout le soufre se transforme en acide sulfureux.

(2) Scheurer-Kestner et Meunier-Dollfus, *Bull. de la Société industrielle de Mulhouse*, 1870.

en démontrant que les critiques adressées à nos travaux ne sont pas appuyées sur des expériences probantes, et surtout en obtenant la confirmation de nos premiers résultats par des expériences nouvelles.

**Correspondance russe ; par M<sup>lle</sup> OLGA DAVIDOFF.**

SÉANCE DU 1/13 NOVEMBRE 1884.

M. Lubavine fait connaître, au nom de M. *Chalféeff*, la préparation de l'hémine.

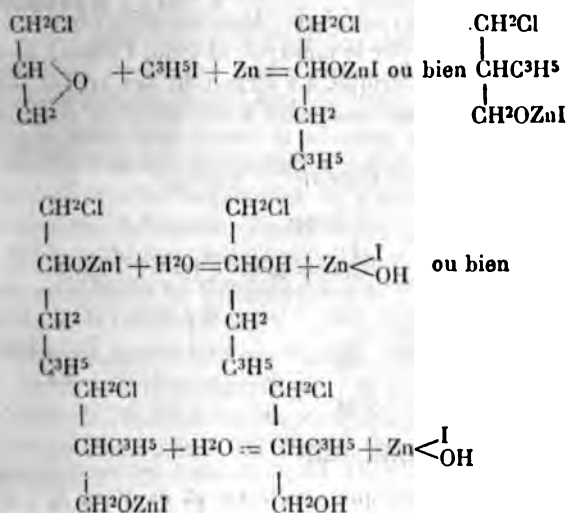
M. Lubavine fait une communication, au nom de M. *Lagorio*, sur la forme cristalline de l'hémine obtenu par M. Chalféeff.

M. Lubavine présente un nouvel appareil, construit par M. *Godzinsky*, servant au lavage automatique des précipités.

M. Boutlerow présente les mémoires suivants :

1° *Sur le produit de la réaction de l'iodeure d'allyle et du zinc sur l'épichlorhydrine*, par M. *Lopatkin*. — Dans sa communication préliminaire (voy. *Bull. de la Soc. chim.*, t. 41, n° 6, p. 319), l'auteur émet l'opinion que le produit de la réaction de l'iodeure d'allyle et du zinc sur l'épichlorhydrine est un alcool chloré de la composition  $C^6H^{11}ClO$ . En continuant ses recherches, l'auteur parvint aux résultats suivants : Le produit de la réaction (qui marche assez énergiquement) fut fractionné, et la portion passant entre 170-190° fut distillée plusieurs fois sur du chlorure d'argent jusqu'à ce qu'il fût impossible de constater la présence de l'iode. Après une nouvelle distillation fractionnée, la plus grande partie passait entre 183-187°. Les données de l'analyse de ce produit, ainsi que la densité de vapeur, lui font assigner la formule  $C^6H^{11}ClO$ . Cet alcool constitue un liquide mobile, jaune, qui devient noir par l'action prolongée de la lumière. Il est soluble dans l'alcool et l'éther et presque insoluble dans l'eau. Sa densité à 20°, par rapport à l'eau à 4°, est égale à 1,03031. Sa réfraction moléculaire, la quantité de brome que cet alcool absorbe (une molécule de brome pour une molécule de l'alcool) et les propriétés optiques de l'éther acétique de cet alcool, confirment la supposition de l'auteur, que la molécule de l'alcool en question renferme une liaison double. L'éther acétique fut obtenu lors de l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool chloré dans des tubes scellés à 135°. Il passe à 205-207°. Les données de l'analyse et la densité de vapeur lui font assigner la formule  $C^6H^{10}(C^2H^3O)ClO$ . L'oxydation de l'alcool chloré par le mélange chromique à basse tem-

pérature a fourni l'acide chloroxyvalérique  $C^3H^5ClO^3$  et un acide possédant les propriétés de l'acide formique. Se basant sur ces données, l'auteur suppose que la réaction de l'iodure d'allyle et du zinc sur l'épichlorhydrine se fait d'après l'équation suivante :

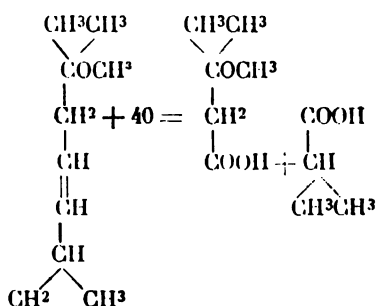


Lequel de ces deux isomères constitue l'alcool obtenu par l'auteur, c'est ce qui est encore indécis.

2° *Recherches sur l'isopropyl-allyl-diméthylcarbinol et sur son éther méthylique*, par M. Kanonowitch. — L'auteur a entrepris de poursuivre les études de MM. Dieff et Poutokine (*Bull.*, 1883, 2, p. 184 et 190) sur l'isopropyl-allyl-diméthylcarbinol, qu'on obtient comme produit accessoire lors de la préparation de l'allyl-diméthylcarbinol. Pour constater la nature alcoolique de ce produit, l'auteur a préparé son éther méthylique. Cet éther fut obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur l'alcoolate de sodium. Il constitue un liquide incolore, bouillant à 169-172°, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Les données de l'analyse lui font assigner la formule  $C^{10}H^{20}O$ . L'auteur a déterminé l'énergie réfractive de cet éther. Les résultats de cette détermination font supposer que la molécule de l'éther renferme une liaison double, ce qui fut confirmé par la réaction du brome dans laquelle l'auteur a obtenu le produit  $C^{10}H^{20}Br^2O$ . Lors de l'oxydation de l'éther méthylique par le mé-



lange chromique, l'auteur a obtenu principalement l'acide isobutyrique et l'acide acétique. Lors de l'oxydation de ce même éther par le permanganate de potassium, l'auteur a obtenu deux acides volatils, l'acide acétique et l'acide butyrique, et deux acides non volatils, l'acide oxalique et un acide de la formule  $C^6H^{12}O^5$ , qui constitue l'acide oxyvalérique, dans lequel l'hydrogène de l'oxhydrile est remplacé par le méthyle, et à qui l'auteur donne le nom d'acide méthoxyvalérique. La formation des acides isobutyrique et méthoxyvalérique assignent à cet éther la constitution suivante :



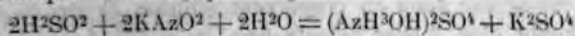
Les acides carbonique, acétique et oxalique qui se forment lors de l'oxydation constituent probablement les produits de l'oxydation de ces deux acides. Lors de l'oxydation de l'isopropylallyl-diméthylcarbinol, l'auteur a obtenu les acides acétique, isobutyrique et une petite quantité d'acide oxalique et d'un acide en consistance sirupeuse, qui ne fut pas étudié.

3° *Recherches sur l'acide diallyloxalique, sur ses sels et sur quelques transformations de cet acide*, par M. Chatzky.

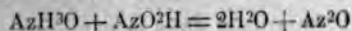
4° *Note sur la préparation de l'éther de l'acide oxalique*, par M. Chatzky.

M. Menchoutkine parle, au nom de M. Lidoff, sur la formation de l'hydroxylamine lors de l'action de l'azotite de potassium sur l'acide hydrosulfureux. Lorsqu'on verse une solution aqueuse d'azotite de potassium dans la solution obtenue lors de l'action du zinc sur l'acide sulfureux (et contenant de l'acide hydrosulfureux, de l'acide sulfurique, leurs sels de zinc et encore le sulfite de zinc), une formation de gaz a lieu, et la solution devient neutre et même alcaline (lorsqu'on verse un excès d'azotite de potassium). La solution obtenue donne, avec le réactif de Lossen, un précipité abondant d'oxyde cuivreux, donc il contient de

l'hydroxylamine. La formation de l'hydroxylamine peut être exprimée, d'après l'auteur, par l'équation suivante :



Comme l'acide azoteux peut décomposer l'hydroxylamine d'après l'équation :



il est avantageux de verser peu à peu une solution faible de  $\text{K}^2\text{AzO}^2$  dans une solution concentrée de l'acide hydrosulfureux et de refroidir le vase dans lequel la réaction a lieu. La solution obtenue après la réaction renferme les sulfates et les sulfites de zinc, de potassium, d'hydroxylamine et d'ammoniaque, et aussi une petite quantité de sels de l'acide hyposulfureux. Pour débarrasser l'hydroxylamine des autres produits, tous les sels sont transformés en sulfates en faisant passer de l'air à travers la solution; le zinc est précipité par le carbonate de potassium. La solution filtrée est neutralisée par l'acide sulfurique, et les sulfates de K et d' $\text{AzH}^4$  sont séparés par des cristallisations répétées. Le sulfate de l'hydroxylamine ainsi obtenu est presque tout à fait pur et possède toutes les propriétés caractéristiques de l'hydroxylamine.

M. Menchoutkine parle, au nom de M. *Markownikoff*, sur l'astrakanite. L'analyse de l'astrakanite, prise d'un des lacs salés amers situés au bord septentrional de la mer Caspienne, sur la rive droite du Volga, fournit les nombres suivants :

|                       |          |           |
|-----------------------|----------|-----------|
| $\text{H}^2\text{O}$  | à — 250° | 21,81 0/0 |
| $\text{MgO}$          | —        | 11,72 0/0 |
| $\text{Na}^2\text{O}$ | —        | 18,46 0/0 |
| $\text{CaO}$          | —        | 0,25 0/0  |
| $\text{SO}^3$         | —        | 47,57 0/0 |
| $\text{Na}$           | —        | 0,19 0/0  |
| $\text{Cl}$           | —        | 0,30 0/0  |

c'est-à-dire  $\text{Na}^2\text{SO}^4 = 42,25\ 0/0$ ,  $\text{MgSO}^4 = 35,16\ 0/0$ ,  $\text{CaSO}^4 = 0,61\ 0/0$ ,  $\text{NaCl} = 0,49\ 0/0$ ,  $\text{H}^2\text{O} = 21,81\ 0/0$ , ce qui répond à la formule de l'astrakanite donnée par M. Rose  $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{MgSO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$ . Il est à remarquer que les couches de l'astrakanite se trouvent au-dessous des couches de  $\text{NaCl}$ , quoique les sels formant l'astrakanite soient beaucoup plus solubles que  $\text{NaCl}$ .

M. Borodine annonce, au nom de M<sup>me</sup> *Miropolsky*, que l'acide sulfurique du commerce, et même l'acide fumant, renferme très souvent des traces de mercure, dont il est impossible de le dé-

barrasser par la distillation. Sa présence peut être constatée par le procédé suivant : on fait passer le courant électrique à travers l'acide sulfurique dilué en employant comme électrode négative une aiguille d'or. Après l'électrolyse, l'aiguille, lavée par l'eau, l'alcool et l'éther et desséchée, est placée dans un tube scellé, dont le bout supérieur est capillaire. Après avoir chauffé le bout inférieur, on peut remarquer dans la partie capillaire (en se servant de microscope) des gouttes caractéristiques de mercure. L'acide sulfurique préparé avec l'anhydride sulfurique et l'eau ne contenait aucune trace de mercure.

Le huitième fascicule du tome XVI du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1° *Sur l'oxydation des acétones*, par M. E. Wagner ;

2° *Sur les volumes spécifiques du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques*, par M. Chalféeff (voy. ma corr. du 4/16 octobre 1884) ;

3° *Sur le produit de l'addition de la méthylamine à l'acide  $\beta$ -méthylglycidique*, par M. Sélinisky (voy. ma corr. du 13/25 septembre 1884) ;

4° *Sur la astrakanite*, par M. Markownikoff.

Le neuvième fascicule du tome XVI du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1° *Sur l'oxydation des acétones* (fin), par M. E. Wagner (voy. ma corr. du 4/16 octobre 1884). — La conclusion principale que l'auteur fait, se basant sur ses études, est la suivante : L'aptitude comparative des atomes de carbone unis au carbonyle désoxydé dépend : de la quantité des atomes d'hydrogène unis à ces carbones ; de la constitution des radicaux renfermant les carbones unis au carbonyle, et peut-être de la nature de l'oxydant, et aussi des conditions de la réaction. L'auteur continue ses recherches en se proposant d'étudier l'influence de divers oxydants.

2° *Sur le produit obtenu lors de l'action de l'iodure d'allyle et du zinc sur l'épichlorhydrine*, par M. Lopatkine.

3° *Sur l'isopropyl-allyl-diméthylcarbinol et son éther méthylique*, par M. Kanonowitch.

4° *Sur la formation de l'hydroxylamine lors de l'action de l'azotite de potassium sur l'acide hydrosulfureux*, par M. Lidoff.

#### ERRATA.

Les noms de familles suivants sont à corriger :

FISTCHENKO, t. 41, n° 5, p. 258 et t. 43, n° 3, p. 112, il faut écrire TISCHENKO.

- GLINSKA, t. 41, n° 6, p. 313, *il faut écrire GLINKA.*  
 SCHELJOFF, t. 41, n° 7, p. 341, t. 43, n° 3, p. 124, *il faut écrire TCHEL-  
 ZOFF.*  
 SOKOLOBOFF, t. 42, n° 6 et 7, p. 327 et 330, *il faut écrire SIVOLOBOFF.*  
 ALORCHOVETV, t. 42, n° 6 et 7, p. 321, *il faut écrire MORCHOVETV.*  
 LOUPOTSKY, t. 43, n° 3, p. 113, *il faut écrire HOUPOTSKY.*

## BIBLIOGRAPHIE.

## Les Origines de l'alchimie; par M. BERTHELOT.

C'est presque soudainement que la chimie s'est développée depuis Lavoisier. Dès sa constitution, cette science a donné lieu à des applications innombrables, toujours renouvelées, qui ont contribué, pour une part prépondérante, à modifier les conditions d'existence des peuples civilisés; elle a livré à l'exploration des espaces sans fin, et les découvertes se sont accumulées, tantôt intéressantes pour le développement des idées, tantôt plus matériellement profitables. On ne saurait donc s'étonner que les chimistes aient regardé plus attentivement jusqu'ici vers l'avenir que vers le passé, et prêté plus de soin à la recherche des faits nouveaux qu'à l'étude des connaissances chimiques des anciens. Plusieurs ouvrages d'une valeur incontestée, ceux de M. Hæfer et de M. H. Kopp notamment, attestent néanmoins que, si grand, si inévitable même, qu'ait pu être l'entraînement, l'intérêt de l'histoire de la chimie n'a pas été méconnu. Toutefois ces ouvrages laissent fort obscure l'histoire de l'alchimie, cet art singulier dans lequel de vaines imaginations s'alliaient étroitement à la connaissance de faits positifs.

Le mystère, dont les adeptes souvent persécutés du *grand art*, ont dû s'envelopper, le langage symbolique dont ils se sont servi, les pratiques folles ou coupables auxquelles ils se sont livrés plus souvent encore qu'aux travaux philosophiques, ont rendu très difficile l'étude de la période écoulée entre la chute de l'empire romain et le dix-huitième siècle.

Plus épaisses encore sont les ténèbres qui enveloppent les périodes antérieures. Nous ignorons par quels efforts l'art des alchimistes s'est dégagé de la magie et des pratiques théurgiques des civilisations primitives; nous ne pouvons que soupçonner la part considérable qu'a dû avoir l'antique culture des peuples asiatiques sur les connaissances des Grecs, c'est-à-dire sur les connaissances qui nous ont été transmises, soit par les manus-

crits, soit par l'intermédiaire des Arabes, etc. C'est que les recherches présentent ici des difficultés spéciales ; elles demandent un ensemble de connaissances linguistiques et techniques, bien rarement réuni chez un savant ; elles supposent, en outre, une étude préalable des mœurs et des usages des peuples anciens. En un mot, elles exigent un esprit véritablement encyclopédique. Ajoutons qu'elles ne peuvent être fondées que sur des monuments ou des écrits fort rares, qu'il est donné à peu de personnes de pouvoir étudier. Et cependant, comment méconnaître l'importance du but ? Quand on examine, par exemple, les objets métalliques, les poteries, les verres, les émaux, les peintures ou les bijoux, que renferme un musée égyptien, comment n'être pas frappé de la somme énorme de connaissances chimiques que ces débris dénoncent chez le peuple qui les fabriquait il y a quarante siècles ?

Un pareil problème était bien fait pour tenter la vaste érudition de M. Berthelot. Depuis longtemps, mon illustre maître, avec une activité d'esprit toujours surprenante, même pour ceux qui l'ont le plus souvent admirée, réunissait des notes sur l'histoire de la chimie, s'appliquant surtout à distinguer les idées philosophiques dissimulées sous le fatras des alchimistes.

La nécessité de restreindre un programme extrêmement vaste, l'ont amené à s'attacher plus spécialement aux commencements de l'alchimie, à rechercher une filiation entre cet art naissant et les procédés industriels des Égyptiens, ou les théories des philosophes grecs, ou encore le singulier mélange d'idées orientales et d'idées chrétiennes des gnostiques. Le beau livre qu'il vient de faire paraître sur les *Origines de l'alchimie* (1), est l'exposé des résultats fort intéressants qu'il a obtenus.

Après les indications précédentes, je n'ai que quelques mots à ajouter pour faire connaître aux lecteurs du *Bulletin* un ouvrage qui se recommande à la fois par le nom dont il est signé et par l'intérêt du sujet lui-même. Il ne s'agit pas, en effet, d'une simple discussion de faits déjà connus, renouvelée par des vues différentes de celles des précédents historiens, ou présentée sous une forme heureusement modifiée ; c'est une véritable enquête sur les origines de l'alchimie à laquelle s'est livré M. Berthelot. Non seulement il a revu les auteurs latins ou grecs antérieurement cités, mais il a recherché dans les grandes

(1) Un vol. in-8, chez G. Steinheil, Paris.

bibliothèques d'Europe les ouvrages susceptibles de l'éclairer : il a traduit et discuté de nombreux manuscrits grecs, latins ou arabes, sur la magie et l'alchimie ; il a recueilli auprès des savants les plus autorisés, notamment auprès de M. Maspero, qui a étudié dans les environs de Dougat, les débris d'un laboratoire égyptien, etc. De ce travail poursuivi pendant des années, il se dégage des renseignements absolument nouveaux.

En outre, la comparaison de quelques textes nouvellement déchiffrés avec ceux de Platon et des philosophes grecs fournit des lumières inattendues sur les théories des premiers alchimistes, qui se déclaraient eux-mêmes les commentateurs d'Aristote et de Platon.

L'étude des textes établit la filiation à la fois égyptienne, babylonienne et grecque de l'alchimie. Cela est nettement établi par le premier livre de l'ouvrage de M. Berthelot, lequel livre est consacré aux sources.

Le livre II s'occupe des personnes, c'est-à-dire des alchimistes dont les noms sont parvenus jusqu'à nous.

Le livre III expose les faits connus des premiers alchimistes. Le savoir des Égyptiens sur les métaux et sur leurs composés y occupe justement une grande place ; les idées du même peuple sur la teinture des métaux y sont montrées comme ayant engendré la crédulité des alchimistes à l'égard de la transmutation.

Le IV<sup>e</sup> et dernier livre est intitulé : *les Théories*. Il passe en revue les doctrines des premiers philosophes naturalistes et en rapproche les opinions des alchimistes. Il se termine par une comparaison entre les théories anciennes et les théories modernes, laquelle forme en quelque sorte la conclusion, et une série de questions dont quelques titres de paragraphes diront l'intérêt : Origine et portée des idées alchimiques ; les Corps simples actuels ; l'Unité de la matière ; les Multiples de l'hydrogène ; les Éléments isomères et polymères ; les Familles naturelles des éléments ; les Séries périodiques ; la Matière première une et multiforme ; la Matière pondérable et le Fluide éthéré, etc.

Un appendice renferme l'analyse des principaux documents cités dans les quatre livres.

Le nouvel ouvrage de M. Berthelot s'adresse aux spécialistes, que l'histoire de la chimie ne saurait laisser indifférents, et aussi aux philosophes curieux de suivre la marche générale de l'esprit humain.

E. JUNGFLIECH.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'alliage de cuivre et de manganèse de M. Pierre Manhès;  
par M. CARNOT (1).

Nous signalons à nos lecteurs cet intéressant rapport qui a été présenté à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

Sur le dosage de l'amidon; par M. O'SULLIVAN (2).

On prend environ 5 grammes de céréales à essayer, convenablement moulues et après les avoir épuisées par l'éther, par l'alcool et par l'eau tiède, on les chauffe à l'ébullition avec 40 ou 45 centimètres cubes d'eau de manière à convertir l'amidon en empois; on laisse refroidir à 62-63° et on ajoute à l'empois 0<sup>gr</sup>,025 à 0<sup>gr</sup>,035 de diastase contenue dans quelques centimètres cubes d'eau. Après une heure, tout l'amidon est transformé. On fait alors bouillir pendant quelques minutes, puis on filtre et on lave le filtre jusqu'à ce que le volume du liquide atteigne 100 centimètres cubes. Dans des quantités déterminées de cette solution, on dose la maltose par la liqueur de Fehling et la maltose avec la dextrine par le polarimètre. Le pouvoir rotatoire par la concentration de l'expérience est  $[\alpha]_D = + (154^\circ \text{ ou } [\alpha]_D 139^\circ)$ ; celle de la dextrine est  $[\alpha]_D = + 222^\circ \text{ ou } [\alpha]_D + 200^\circ$ . Ainsi 1 gramme de maltose dans 100 centimètres cubes d'eau occasionne dans l'appareil Soleil, pour une colonne de 20 centimètres, une déviation de 8<sup>div</sup>,02, et 1 gramme de dextrine, une déviation de 11<sup>div</sup>,56.

Pour 5 grammes d'orge traitée ainsi, on a obtenu 100 centimètres cubes d'une solution pesant 101<sup>gr</sup>,003. Un poids de 9<sup>gr</sup>,178 de cette solution a réduit 0<sup>gr</sup>,241 d'oxyde de cuivre, ce qui correspond à 0<sup>gr</sup>,1748 de maltose, soit pour les 100 centim. cubes, à 1<sup>gr</sup>,923. La rotation totale a été de 21<sup>div</sup>,1. Si l'on en retranche celle qui appartient à la maltose, soit  $1,923 \times 8^{\text{div}},02 = 15,422$ , on trouve 5<sup>div</sup>,678 pour la rotation due à la dextrine ce qui conduit à 0<sup>gr</sup>,491 de dextrine. D'après la densité de la solution, celle-ci renferme 2<sup>gr</sup>,539 de matière solide. Le poids total de

(1) *Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. 41, 3<sup>e</sup> série, 1884, p. 464. Ce bulletin est déposé à la bibliothèque de la Société chimique.

(2) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 1 à 10.

la maltose, de la dextrine et de la diastase ajoutée est de 2<sup>er</sup>,444. La différence 0,095 est due au produit que l'auteur désigne par  $\alpha$ -amylane; (on en a trouvé 0<sup>er</sup>,083). Perte = 0,012. Or, 1<sup>er</sup>,923 représente 1<sup>er</sup>,822 d'amidon et 0,491 de dextrine la même quantité d'amidon. On a donc trouvé 2<sup>er</sup>,313 d'amidon pour 5 grammes d'orge, soit 46,26 0/0.

L'auteur a trouvé de même 54,37 à 55,40 0/0 d'amidon dans le froment; 75 à 77 0/0 dans le riz, 54 à 58 0/0 dans le maïs jaune, etc.

ED. W.

**Sur les principes contenus dans la cire de Carnaüba ;**

par M. H. STURCKE (1).

Les recherches de MM. Bérard, Story Maskelyne, von Pieverling, (t. 9, p. 41; t. 12, p. 382, et t. 28, p. 177), ont montré que la cire de Carnaüba est principalement formée de cérotate de myricyle. M. Bérard y admet en outre l'existence de l'acide cérotique libre, tandis que M. Story Maskelyne dit y avoir rencontré 30 0/0 d'alcool mélistique libre, opinion que ne partage pas M. von Pieverling.

La cire sur laquelle a opéré l'auteur fondait à 83-83°,5. Cette cire a été épuisée par l'alcool bouillant, puis saponifiée par la soude alcoolique; le savon a été précipité par le sel marin, séché et épuisé méthodiquement par l'éther de pétrole bien sec, bouillant à 110°. La portion qui avait été dissoute par l'alcool bouillant a été traitée de même. Ce traitement par l'alcool bouillant (5 litres 1/2 d'alcool pour 1,200 grammes de cire) a laissé un résidu de 850 grammes pour 1,200 grammes. L'épuisement par le pétrole, opéré par fractionnement, a donné pour la portion soluble dans l'alcool, soit 350 grammes, un extrait pesant en tout 250 grammes, soit 70 0/0 environ. L'extrait obtenu de même avec la portion non dissoute dans l'alcool formait les 53,6 centièmes de cette portion. Or, cet extrait renferme la partie non acide de la cire (alcoolmyristique ou mélistique, etc.), et comme il est plus abondant dans les portions les plus solubles dans l'alcool, cela prouve que la cire de Carnaüba renferme, comme l'avait trouvé M. Story Maskelyne, de l'alcool mélistique libre, beaucoup plus soluble dans l'alcool que le cérotate de myristyle.

Les premières fractions de l'extrait (portion soluble dans l'alcool) fondaient à 82° (24 0/0); les fractions suivantes, 32 0/0,

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 283 à 314.

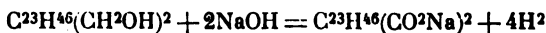


25 0/0 et 17 0/0 fondaient à 83-84°, à 84-85°, à 85-86°; le reste, à 85-87°.

L'extract fourni par la portion insoluble dans l'alcool a de même été obtenu en 20 fractions successives; les 4 premières, formant les 8 0/0, fondaient de 81°,5 à 86°; les 8 suivantes (78 0/0) fondaient de 86°,5 à 87°,7 et pour les portions suivantes, le point de fusion s'élevait progressivement de 90 à 99°. Après avoir soumis ces diverses fractions à une série de dissolutions et de cristallisations fractionnées, on a obtenu une petite quantité d'un hydrocarbure fusible à 59°, puis une petite quantité d'un alcool  $C^{27}H^{56}O$ , fusible à 76°. L'acide,  $C^{26}H^{53}CO^2H$  que fournit cet alcool par l'action de la chaux sodée, fond à 78°,4.

L'alcool mélissique forme de beaucoup la portion la plus considérable de l'extract; il fond à 85°,5 et sa formule  $C^{30}H^{62}O$  a été confirmée par la méthode de M. C. Hell, par l'action de la chaux sodée, qui fournit l'acide mélissique fusible à 90°.

Les portions les moins fusibles de l'extract ont fourni après cristallisation dans le pétrole et dans un mélange de benzine et d'éther une poudre cristalline fusible à 103°,5-103°,8. Ce corps auquel Story Maskelyne assigne le point de fusion 105° et la formule  $C^{39}H^{82}O^3$  renferme  $C^{25}H^{52}O^2$ , formule qui s'accorde avec les analyses de Story Maskelyne. C'est un alcool diatomique, ainsi que le montre l'action de la chaux sodée :



La quantité d'hydrogène produite dans la réaction est conforme à cette équation. L'acide dicarboné  $C^{23}H^{46}(CO^2H)^2$  qui prend ainsi naissance fond à 102°,5 et se concrète à 100°,2. Il est soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, le pétrole bouillant. Le sel de plomb  $C^{23}H^{46}(CO^2)^2Pb$  est insoluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, soluble dans l'acide acétique bouillant.

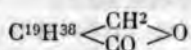
*Acides de la cire de Carnäuba.* — Les acides obtenus en décomposant le savon sodique par HCl ont été soumis à une extraction fractionnée par l'éther de pétrole; les fractions successives fondaient de 72 à 86°. Ne pouvant entrer dans les détails de cette séparation, nous nous bornerons à indiquer les résultats obtenus.

L'acide le plus fusible, 72°5 renferme  $C^{23}H^{47}CO^2H$  et constitue un isomère de l'acide lignocérique. Il est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le pétrole et s'en sépare sous la

forme d'une poudre cristalline. Le *sel de plomb* ( $C^{23}H^{47}.CO^2$ ) $^2Pb$  fond à  $110^\circ$ ; il est soluble dans l'acide acétique bouillant et dans le toluène.

L'acide le plus abondant est l'acide cétotique  $C^{26}H^{53}CO^2H$  ou peut-être un isomère. Cet acide est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le pétrole; ces derniers dissolvants l'abandonnent sous forme cristalline; l'alcool, sous forme gélatineuse. Le sel de plomb fond à  $115-116^\circ$ , il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans le toluène et dans l'acide acétique bouillant.

La portion la moins fusible,  $103^\circ,5$ , constitue la lactone



d'un oxyacide  $C^{19}H^{38} \begin{matrix} < CH^2OH \\ < COOH \end{matrix}$ . L'action de la chaux sodée sur ce corps fournit une quantité d'hydrogène qui confirme cette formule, en même temps qu'un acide dibasique  $C^{19}H^{38}(CO^2H)^2$  fusible à  $90^\circ$ .

ED. W.

**Influence de la température de distillation sur la composition du gaz de la houille; par M. L.-T. WRIGHT (1).**

La quantité de gaz fournie par un poids donné de houille augmente avec la température; mais en même temps le pouvoir éclairant de ce gaz diminue. L'auteur a recherché les variations qu'éprouve la composition du gaz avec la température; seulement regardant comme illusoire la détermination de ces températures, il remplace cette détermination par l'observation du volume de gaz dégagé. L'appareil employé pour ces expériences recevait une charge de 1 kilogramme de charbon de terre portée à des températures croissantes.

On a obtenu pour des charges successives les rendements suivants :

|    | Rendement par tonne | Pouv. éclairant |
|----|---------------------|-----------------|
| 1. | 8,250 pieds cubes.  | 20,5 bougies    |
| 2. | 9,693               | 17,8            |
| 3. | 10,821              | 16,75 —         |
| 4. | 12,006              | 15,6 —          |

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 99.

Les portions 1, 2, 4 avaient pour composition :

|    | H     | CO    | CH <sup>4</sup> | C <sup>2</sup> H <sup>m</sup> | Az   |
|----|-------|-------|-----------------|-------------------------------|------|
| 1. | 38,09 | 8,72  | 42,72           | 7,55                          | 2,92 |
| 2. | 43,77 | 12,50 | 34,50           | 5,83                          | 3,40 |
| 4. | 48,02 | 13,96 | 30,70           | 4,51                          | 2,81 |

Les carbures C<sup>2</sup>H<sup>m</sup> sont les carbures absorbables par l'acide sulfurique. On voit que le pouvoir éclairant ne décroît pas dans la même proportion que la teneur en gaz C<sup>2</sup>H<sup>m</sup>. On voit aussi que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, augmentent avec la température tandis que les carbures CH<sup>4</sup> et C<sup>2</sup>H<sup>m</sup> diminuent.

L'auteur a aussi observé la composition du gaz dégagé aux différentes périodes de la distillation.

|                           | H <sup>2</sup> S | CO <sup>2</sup> | H     | CO    | CH <sup>4</sup> | C <sup>2</sup> H <sup>2m</sup> | Az   |
|---------------------------|------------------|-----------------|-------|-------|-----------------|--------------------------------|------|
| Après 10 min. de distill. | 1,30             | 2,21            | 20,10 | 6,19  | 57,38           | 10,62                          | 2,20 |
| Après 1h.30m.             | —                | 1,42            | 2,09  | 38,33 | 5,68            | 44,03                          | 5,98 |
| Après 3h.25m.             | —                | 0,49            | 1,49  | 52,68 | 6,21            | 33,54                          | 3,04 |
| Après 5h.35m.             | —                | 0,11            | 1,50  | 67,12 | 6,12            | 22,58                          | 1,79 |

ED. W.

### CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Faits pour servir à l'histoire des alcaloïdes de la putréfaction ;  
par M. L. BRIEGER (1).

L'auteur revient sur les deux alcaloïdes qu'il a isolés des produits de putréfaction de la chair (t. 41, p. 469). L'alcaloïde non toxique C<sup>5</sup>H<sup>14</sup>Az<sup>2</sup> (et non pas C<sup>5</sup>H<sup>12</sup>Az<sup>2</sup>, comme on a indiqué par erreur), reçoit le nom de *névridine*. Quant à l'alcaloïde toxique, il ne serait autre que l'hydrate de triméthylvinylammonium C<sup>5</sup>H<sup>13</sup>AzO = (CH<sup>3</sup>)<sup>3</sup>(C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>)Az.OH, dérivant de la choline par perte d'une molécule d'eau.

Son chloroplatinate (C<sup>5</sup>H<sup>12</sup>AzCl)<sup>2</sup>PtCl<sup>4</sup> cristallise en octaèdres très peu solubles dans l'eau; le chloraurate renferme C<sup>5</sup>H<sup>12</sup>AzCl.AzCl<sup>3</sup>.

Cet alcaloïde est très toxique; à la dose de 0<sup>gr</sup>,04 pour un lapin pesant 1 kilogramme, le chlorhydrate détermine d'abord une salivation abondante, puis de la dyspnée et des convulsions cloniques, enfin la mort survient rapidement, le cœur s'arrêtant en diastole. Une injection sous-cutanée d'atropine fait disparaître

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1894, t. 17, p. 515 et 1137.

tous ces symptômes, de même que la contraction pupillaire produite par l'alcaloïde.

L'hydrate de triméthylvinylammonium, préparé avec la choline, présente les mêmes propriétés toxiques. La choline elle-même peut donner lieu à des phénomènes d'intoxication analogues, mais il faut une dose dix à douze fois plus forte. A. H.

**Sur des fermentations par schizomycètes ; par M. A. FITZ (1).**

On connaît déjà deux microbes qui déterminent la fermentation butyrique du lactate de calcium : le bacille butyrique de M. Pasteur et un grand micrococens décrit par l'auteur il y a quelques années. L'auteur y en a découvert un troisième, dont les germes existent dans la lactate de vache, et qu'il a isolé par des cultures successives du lactate de calcium faites dans le vide, puis par la méthode de l'ensemencement d'une seule cellule.

Le nouveau microbe se présente en formes cylindriques, longues de 1,8 à 2 $\mu$ ,4, épaisses de 0,7 à 1 $\mu$ . Dans le vide, il prend des dimensions plus longues et devient globuleux ; dans le bouillon, non additionné de carbonate de calcium, il s'allonge au contraire et peut atteindre 7 à 8 $\mu$ . Le microbe est immobile ; il ne forme ni zoogée, ni mycoderme. Il ne forme pas de spores, cesse de se développer vers 46° et meurt entre 58 et 59°.

Le nouveau microbe fait fermenter la glucose, la saccharose, la lactose, la mannite, le lactate, le citrate, le malate et le tartrate de calcium. La glycérine et le glycérate calcique ne fermentent que difficilement ; l'érythrite, la dulcité et la quercité pas du tout. Le microbe ne sécrète pas de diastase pouvant saccharifier l'amidon ou peptoniser l'albumine.

La fermentation du lactate de calcium fournit de l'acide butyrique et une certaine quantité d'acide propionique (1/8 du poids de l'acide butyrique). Celle du tartrate de calcium, par contre, ne donne que les acides acétique et succinique. Dans les deux cas, il se forme une trace d'un alcool volatil. A. H.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur le rétène ; par M. G. BAMBERGER (2).**

La matière première employée par l'auteur pour ses recherches

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1884, t. 17, p. 1188.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 453.

ches provenait des produits de distillation du goudron de bois de Suède.

*Rétistène-quinone* (Dioxyrétistène). — D'après Wahlforss, le rétène  $C^{18}H^{18}$ , oxydé par l'acide sulfurique et le bichromate de potassium fournit un corps  $C^{16}H^{14}O^2$ , dérivant du *rétistène*  $C^{16}H^{14}$ . Le dioxyrétistène présente tous les caractères d'une quinone ; sa

formule de structure est probablement  $C^{14}H^{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ . Traité par la

potasse à l'ébullition, il se résinifie en partie ; l'autre partie se transforme en un acide peu stable ayant pour formule  $C^{16}H^{16}O^2$  ; ce corps se précipite par addition d'un acide minéral à la liqueur alcaline ; oxydé en solution acide, il fournit une substance neutre  $C^{15}H^{14}O$ , de couleur jaune qui se transforme par réduction en un produit incolore  $C^{15}H^{16}O$ . Les transformations du rétène présentent une grande analogie avec celle du phénanthrène.

La rétistène-quinone peut être reconnue par la réaction suivante. Sa dissolution alcoolique se colore en rouge sang par la potasse ; par exposition à l'air, cette coloration disparaît pour apparaître de nouveau par le repos ou en chauffant. En répétant plusieurs fois cette réaction elle devient de moins en moins nette et finit par ne plus se manifester qu'en ajoutant une nouvelle quantité de potasse.

G. DE B.

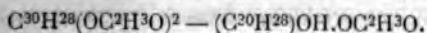
**Sur la dioxyrétistène ; par M. A.-G. ECKSTRAND (1).**

La dioxyrétistène  $C^{32}H^{26}O^4$  distillé avec 10 p. de  $BaO$ , fournit entre autres corps une substance qui cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à  $90-91^\circ$ , qui correspondent à la formule  $C^{30}H^{26}O^3$ .

Ce corps distillé avec 20 p. de zinc en poudre donne la quantité théorique de rétène. Par oxydation avec l'acide chromique, il fournit une matière insoluble dans les alcalis, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à  $151-152^\circ$  et qui ont pour formule  $C^{30}H^{22}O^4$ . Distillé avec la poudre de zinc, il se transforme en une substance fusible à  $65-66^\circ$ . Si on opère la réduction au moyen d'amalgame de sodium et d'alcool, on obtient des aiguilles blanches, enchevêtrées, fusibles à  $134^\circ$ , qui ont pour formule  $C^{30}H^{32}O^2$ .

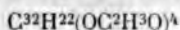
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 682.

Ce dernier corps traité par l'anhydride acétique, paraît donner un produit de condensation qui a probablement pour formule :



En distillant le dioxyrétistène avec la baryte, on obtient outre le corps  $C^{30}H^{26}O^2$ , une huile brune, qui renferme du rétène, une certaine quantité du produit solide  $C^{30}H^{26}O^2$  et un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures bouillant à 290-310°, qui paraissent avoir pour formule  $C^{28}H^{30}$ . Ce produit a pour densité 1,0077 à 0° et 0,9923 à 20°. Il n'est pas attaqué à 195° par l'acide iodhydrique et le phosphore amorphe.

En chauffant pendant 24 heures à 170° du dioxyrétistène et de l'anhydride acétique on obtient des cristaux rouges ou verts qui sont constitués par un mélange d'un *dérivé acétylique*,



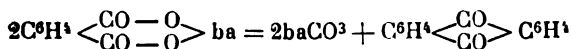
fusible à 255-260°, et d'un anhydride, infusible à 285°, qui a pour formule  $(C^{32}H^{25}O^3)^2O$ . Ces corps sont peu solubles dans les dissolvants usuels. La difficulté avec laquelle se forme le *dérivé tétracétylé*, paraît indiquer que le dioxyrétistène ne renferme pas de groupes OH et qu'il fixe de l'acétyle dans de certaines circonstances à la manière de certains corps tels que la galléine ou le chloranile.

G. DE B.

#### Sur une nouvelle synthèse de l'anthraquinone :

par M. W. PANASTOWITS (1).

En soumettant à la distillation sèche du phthalate de calcium, l'auteur a obtenu une petite quantité d'anthraquinone



Ce mode de formation vient à l'appui de la formule admise généralement pour l'anthraquinone.

G. DE B.

#### Sur les azophénols ; par MM. R. BOHN et B. HEUMANN (2).

Les auteurs ont étudié l'action du chlore et de l'acide nitrique sur l'o.- et le p.-azophénol.

L'o.-azophénol a été obtenu sous forme de lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 171°, en fondant l'o.-nitrophénol avec la potasse. L'o.-azophénol  $OH.C^6H^4.Az = Az.C^6H^4OH$ , traité en dissolution acétique par l'acide nitrique, se transforme en acide picrique.

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 312.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 272.

En faisant passer un courant de chlore à travers une dissolution acétique d'o.-azophénol, il se forme un *dérivé trichloré*  $C^{12}H^7Cl^3Az^2O^2$ , qui cristallise dans la benzine en aiguilles orangées fusibles à 235°, solubles en rouge dans les alcalis.  $Fe^2Cl^6$  colore ce corps en rouge foncé. Les auteurs ont déjà montré que le p.-azophénol, nitré en dissolution acétique, ne donne que du dinitrophénol 1, 2, 4; on obtient le même résultat en employant l'acide sulfoné du p.-azophénol; il y a dans ce cas élimination du groupe  $SO^3H$  à l'état d'acide sulfurique. En faisant agir le chlore sur le p.-azophénol en dissolution acétique, il se dépose d'abord un corps ayant la même composition que le p.-azophénol, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles violet foncé, fusibles à 195-196°, et qui est transformé par les alcalis en p.-azophénol ordinaire. L'action prolongée du chlore a fourni du phénol trichloré, fusible à 67-68°.

G. DE B.

**Synthèse du pyrocolle :** par MM. CIAMICIAN et SILBER (1).

Les auteurs sont parvenus à réaliser la synthèse du pyrocolle en soumettant à l'action d'une température élevée le produit de l'action de l'anhydride acétique sur l'acide  $\alpha$ -carbopyrrolrique.

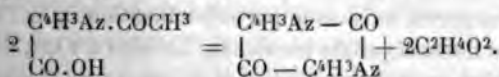
*Préparation de l'acide carbopyrrolrique.* — Le meilleur procédé est le suivant : On distille le mucate d'ammoniaque par portions de 20 grammes dans des petites cornues en verre, à une température de 300°. On obtient ainsi 5 0/0 de *carbopyrrolamide*. On saponifie ce corps par la baryte caustique, on transforme en sel de Na ou de K, que l'on décompose par la quantité théorique d'acide sulfurique étendu ; on épuise par l'éther le liquide acide ; en évaporant la dissolution éthérée, on obtient l'acide à l'état de pureté.

*Préparation du pyrocolle.* — On fait bouillir 10 grammes d'acide carbopyrrolrique avec de l'anhydride acétique et on chauffe graduellement dans le vide à 160-190°. A un certain moment, il se manifeste une vive ébullition et le contenu du ballon se solidifie. On cesse alors de chauffer et on purifie la masse par cristallisation dans l'acide acétique. On obtient ainsi 30 0/0 de pyrocolle brute, dont on achève la purification par des sublimations dans un courant d'acide carbonique, et par des cristallisations dans l'acide acétique.

Le pyrocolle synthétique est de tous points identique au corps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 103.

obtenu par la distillation sèche de la gélatine. Sa formation, en partant du dérivé acétylé de l'acide  $\alpha$ -carbopyrrolique, peut être interprétée d'après l'équation suivante :



G. DE B.

**Sur l'hématoxyline et la brésiline ; par M. C. DRALLE (1).**

L'auteur a étudié l'action de divers réactifs sur la brésiline et l'hématoxyline, dans l'espoir d'arriver à élucider la nature chimique de ces matières colorantes. Ces recherches n'ont conduit à aucun résultat permettant d'établir la constitution de ces corps.

L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique à 110-115° n'ont donné avec l'hématoxyline aucun produit bien défini; il se forme des résines en abondance.

Le chlore sec fournit un produit chloré renfermant 6 0/0 de chlore. Par l'emploi d'eau de chlore, on arrive à une teneur de 17.8 0/0.

Une dissolution acétique d'hématoxyline, additionnée de 4 molécules de brome, fournit un *dérivé dibromé* de substitution, soluble dans l'eau et les alcalis en rouge brun. Ce corps, fondu avec de la potasse, fournit des résines à côté d'acide oxalique et d'acide formique.

En ajoutant du chlorure de diazobenzine à une solution alcaline d'hématoxyline, on obtient un précipité brun qui appartient évidemment à la catégorie des matières azoïques.

Le brome en solution acétique transforme l'acétylhématoxyline en un dérivé bromé, constitué par de la *pentaméthylhématoxyline tétrabromée*  $\text{C}^{16}\text{H}^5\text{Br}^4\text{O}^6(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3$ .

L'étude de la brésiline n'a pas donné des résultats plus favorables. Le chlorure de diazobenzine paraît s'y unir en partie. Le produit de la réaction, qui renferme 2,1 0/0 d'azote, est probablement constitué par un mélange d'un corps azoïque avec de la brésiline inaltérée.

G. DE B.

**Sur l'hématoxyline et la brésiline ; par M. K. BUCHKA (2).**

L'auteur a étudié l'action du brome sur les dérivés acétylés de l'hématoxyline et de la brésiline.

A une dissolution de 8 grammes d'acétyle-hématoxyline dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 372.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 683.



azoïques, il est bon de laisser reposer quelque temps le nitrite et le sel de l'amine, car, dans le premier moment, il est probable que l'acide nitreux et l'amine subsistent dans le mélange sans entrer en réaction; l'acide nitreux réagit ensuite sur le phénol, dont on veut préparer le dérivé diazoïque. Le corps azoïque, de couleur bleue, décrit récemment par M. Nietzki (voy. mémoire précédent), n'a pas la composition que lui assigne cet auteur; la deuxième molécule de naphтол disulfoné n'entre nullement en réaction; il suffit, en effet, de verser le dérivé diazoïque de l'acide amidophénol-azonaphтолdisulfonique dans de l'ammoniaque étendue pour voir le corps bleu se produire. Il est évident que cette réaction n'est qu'une nitrosation et ne doit pas être attribuée à la formation d'un corps azoïque.

*Dérivés de la résorcine.* — Le chlorure de diazobenzine réagit sur la résorcine en donnant un mélange de deux corps, l'un soluble, l'autre insoluble dans l'alcool ou les alcalis. Le corps soluble a pour formule  $C^6H^3 - Az = Az - C^6H^3(OH)^2$ . Il fond à 168° et a déjà été obtenu par Typke. Le corps insoluble, qui se forme surtout lorsqu'on opère avec des dissolutions concentrées, est de la phényldiazorésorcine  $(C^6H^3.Az = Az)^2C^6H^3(OH)^2$ . Ce corps cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 226-227°. Le dérivé acétylé cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 137-138°. Par réduction avec Sn et HCl, on obtient de l'aniline et de la diamidorésorcine  $C^6H^3(OH)^2(AzH^2)^2$  identique au produit obtenu par Fitz par réduction de la dinitrosorésorcine.

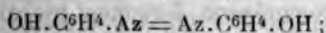
*Cumylazorésorcine.* — En faisant agir le diazocumène sur la résorcine, on obtient un corps cristallisant en aiguilles rouges, fusibles à 199°, qui est soluble dans les alcalis, dont la formule est  $C^6H^2(CH^3)^3Az = Az - C^6H^3(OH)^2$ ; on obtient en outre un dérivé diazoïque  $(C^6H^2(CH^3)^3Az^2)^2C^6H^3(OH)^2$ , de couleur rouge, qui est insoluble dans les alcalis.

*Para-azophénétol-résorcine*  $(OC^2H^5)C^6H^4.Az = Az.C^6H^3(OH)^2$ . — On fait agir le diazo-p.-phénétol sur la résorcine; on obtient de belles lamelles rouges, fusibles à 165-167°.

Le diazophénétol donne avec le p.-crésylol un produit peu soluble dans les alcalis, fusible à 103-104°, qui cristallise en belles lamelles d'un jaune d'or; ce corps est un dérivé azoïque normal, dont la formule est  $(OC^2H^5)_{(1)}(C^6H^4Az_{(1)} = Az - C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(1)})$ . Scindé par réduction avec Sn et HCl, il fournit du p.-amidophé-

nétol et de l'amido-p.-crésylol  $C^6H^3(AzH^2)(CH^3)(OH)$ , fusible à 135-137°.

Le *diazocumène* réagit sur le p.-azophénol



il paraît se former un véritable corps azoïque qui, toutefois, n'a pu être isolé à l'état de pureté. Le diazocumène ne réagit pas sur le p.-nitrophénol; on n'obtient que du diazoamidocumène.

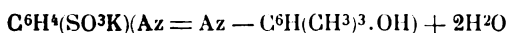
Lorsqu'on fait agir successivement l'acide nitreux et l'eau bouillante sur la cumidine solide  $C^6H^2(AzH^2)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(CH^3)_{(4)}(CH^3)_{(5)}$ , on obtient le phénol correspondant, le cuménol. Ce corps, dans lequel la position « para », par rapport à  $AzH^2$ , est occupée, réagit aisément sur les dérivés diazo. Les substances obtenues présentent une certaine analogie avec les dérivés azoïques du  $\beta$ -naphтол; elles sont insolubles dans les

*Cumylazocuménol*  $C^6H^2(C^6H_4.Az - C^6H(CH^3)_3OH)$ . — On l'obtient en faisant réagir le cuménol correspondant à la cumidine solide sur le cuménol. Il est insoluble dans l'alcool, fusible à 147°.

*Phénylazocuménol*  $C^6H^5Az = Az - C^6H(CH^3)_3OH$ . — Cette substance, préparée avec la diazobenzine et le cuménol, se sépare le mieux par addition de sel. On obtient de beaux prismes bruns, fusibles à 93-94°.

Traités par Sn et HCl, ils donnent de l'aniline et de l'oxycumidine  $C^6H(CH^3)_3(OH)(AzH^2)$ . Le chlorhydrate de cette dernière base est beaucoup moins soluble que le chlorhydrate d'aniline. La base libre forme des aiguilles blanches, fusibles à 166-167°. Elle donne un dérivé diacétylé  $C^6H(CH^3)_3(OC^2H^3O)(AzH.C^2H^3O)$  qui cristallise en aiguilles d'un blanc de neige, fusibles à 184-186°.

En faisant agir l'acide p.-diazophényl-sulfureux sur le cuménol, on obtient une substance qui cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, qui ont pour formule



Il perd son eau par la dessiccation et devient alors d'une couleur rouge brun.

G. DE B.

Sur l'acide urique; par M. Em. FISCHER (1).

*Acide méthylurique*. — On chauffe pendant 30 heures à 100° dans des autoclaves de l'urate neutre de plomb parfaitement sec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 328-338.

l'acide acétique, on ajoute à froid 5 grammes de brome en dissolution acétique. On laisse reposer pendant une heure, on ajoute une dissolution aqueuse d'acide sulfureux et on purifie le précipité, qui prend naissance par cristallisation dans l'alcool. On obtient de fines aiguilles incolores, fusibles à 210°, constituées par un dérivé monobromé. Ce corps est saponifié par les alcalis. L'hématoxyline monobromée se dissout en bleu dans KOH et NaOH, et en rouge dans l'ammoniaque.

En bromant à l'ébullition, on remarque un dégagement abondant de HBr; il se sépare par le refroidissement un corps cristallin, de couleur rouge foncée.

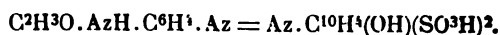
Si dans la préparation de ces dérivés bromés on remplace l'acétyl-hématoxyline par l'acétyl-brésiline, on obtient des produits analogues. Le dérivé monobromé cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 203-204°.

G. DE B.

**Sur la p.-amido-acétanilide et sur quelques nouvelles matières azoïques :** par M. R. NIETZKI (1).

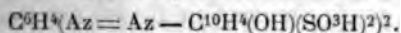
On sait qu'en traitant l'acétanilide paranitrée par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide acétique et de la p.-phénylène-diamine. Les résultats sont tout autres si on emploie comme réducteur le fer en présence d'une petite quantité d'acide acétique. Si on précipite le fer par addition de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline et qu'on épuise ensuite la masse par l'eau bouillante, il se dépose, par le refroidissement de la liqueur filtrée, de longues aiguilles brunes constituées par de l'acétanilide p.-amidée  $C^6H^4(AzH^2)_{(1)}(AzH.C^2H^3O)_{(1)}$  ou *monoacétyl-p.-phénylène-diamine*. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, additionnée de noir animal, ce corps forme des aiguilles de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 161°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Ce corps est une base monoacide qui forme des sels bien cristallisés. Le *chloroplatinate*, entre autres, est peu soluble et cristallise en aiguilles jaunes.

L'amido-acétanilide est saponifiée par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. L'acide nitreux le transforme en un dérivé diazoïque qui s'unit au  $\beta$ -naphtol disulfoné pour former une matière colorante teignant en rouge écarlate, qui cristallise en lamelles brillantes d'un jaune d'or. Ce corps a pour formule

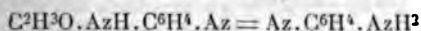


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 343.

Traité par l'acide sulfurique étendu et bouillant, il perd de l'acétyle en donnant une matière colorante d'un rouge bordeaux. Ce dernier corps se transforme, sous l'influence de l'acide nitreux, en un dérivé diazoïque qui, par association au  $\beta$ -naphtol-disulfoné, fournit une matière colorante très fugace, teignant la laine et la soie en bleu indigo, à laquelle l'auteur attribue la formule



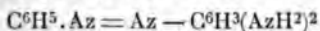
*Action de l'aniline sur la diazoacétanilide.* — En additionnant d'aniline une dissolution à peu près neutre de chlorhydrate de diazoacétanilide, il se sépare un composé diazoamidé de couleur jaune, qui, chauffé avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, se transforme en un dérivé amidoazoïque



qui, purifié par cristallisation dans l'alcool étendu, se présente sous forme de lamelles d'un jaune d'or, fusibles à  $212^\circ$ . Ce corps est saponifié par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu; on obtient ainsi de la *p.-diamido-benzine symétrique*



fusible à  $235^\circ$ , isomère avec la matière colorante connue sous le nom de chrysoïdine, qui a pour formule



et qu'on obtient en faisant agir le chlorure de diazobenzine  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}=\text{AzCl}$  sur la m.-phénylène-diamine.

G. DE B.

#### Sur quelques corps azoïques :

par MM. LIEBERMANN et DE ROSTANECKI (1).

Les auteurs ont préparé toute une série de corps azoïques, dans le but surtout de montrer que, lors même que la position para, par rapport à OH, est occupée, le phénol peut se combiner aux dérivés diazoïques. Ils ont étudié également les produits insolubles dans les alcalis, qui prennent naissance par l'action des corps diazoïques sur certains phénols, et les produits de réduction des matières azoïques.

Le chlorure de diazobenzine forme avec le p.-crésylol le dérivé azoïque normal  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})$ , soluble dans les alcalis à côté d'un produit insoluble dans les alcalis, constitué par la diazoamidobenzine. Dans la préparation des dérivés di-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 876.

azoïques, il est bon de laisser reposer quelque temps le nitrite et le sel de l'amine, car, dans le premier moment, il est probable que l'acide nitreux et l'amine subsistent dans le mélange sans entrer en réaction; l'acide nitreux réagit ensuite sur le phénol, dont on veut préparer le dérivé diazoïque. Le corps azoïque, de couleur bleue, décrit récemment par M. Nietzki (voy. mémoire précédent), n'a pas la composition que lui assigne cet auteur; la deuxième molécule de naphтол disulfoné n'entre nullement en réaction; il suffit, en effet, de verser le dérivé diazoïque de l'acide amidophénol-azonaphтoldisulfonique dans de l'ammoniaque étendue pour voir le corps bleu se produire. Il est évident que cette réaction n'est qu'une nitrosation et ne doit pas être attribuée à la formation d'un corps azoïque.

*Dérivés de la résorcine.* — Le chlorure de diazobenzine réagit sur la résorcine en donnant un mélange de deux corps, l'un soluble, l'autre insoluble dans l'alcool ou les alcalis. Le corps soluble a pour formule  $C^6H^3 - Az = Az - C^6H^3(OH)^2$ . Il fond à  $168^\circ$  et a déjà été obtenu par Typke. Le corps insoluble, qui se forme surtout lorsqu'on opère avec des dissolutions concentrées, est de la phényldiazorésorcine  $(C^6H^3.Az = Az)^2C^6H^3(OH)^2$ . Ce corps cristallise en aiguilles orangées, fusibles à  $226-227^\circ$ . Le dérivé acétylé cristallise en aiguilles orangées, fusibles à  $137-138^\circ$ . Par réduction avec Sn et HCl, on obtient de l'aniline et de la diamidorésorcine  $C^6H^3(OH)^2(AzH^2)^2$  identique au produit obtenu par Fitz par réduction de la dinitrosorésorcine.

*Cumylazorésorcine.* — En faisant agir le diazocumène sur la résorcine, on obtient un corps cristallisant en aiguilles rouges, fusibles à  $199^\circ$ , qui est soluble dans les alcalis, dont la formule est  $C^6H^3(CH^3)^3Az = Az - C^6H^3(OH)^2$ ; on obtient en outre un dérivé diazoïque  $(C^6H^3(CH^3)^3Az)^2C^6H^3(OH)^2$ , de couleur rouge, qui est insoluble dans les alcalis.

*Para-azophénétol-résorcine*  $(OC^2H^5)C^6H^4.Az = Az.C^6H^3(OH)^2$ . — On fait agir le diazo-p.-phénétol sur la résorcine; on obtient de belles lamelles rouges, fusibles à  $165-167^\circ$ .

Le diazophénétol donne avec le p.-crésylol un produit peu soluble dans les alcalis, fusible à  $103-104^\circ$ , qui cristallise en belles lamelles d'un jaune d'or; ce corps est un dérivé azoïque normal, dont la formule est  $(OC^2H^5)_{(1)}C^6H^4Az_{(1)} = Az - C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(1)}$ . Scindé par réduction avec Sn et HCl, il fournit du p.-amidophé-

nétol et de l'amido-p.-crésylol  $C^6H^3(AzH^2)(CH^3)(OH)$ , fusible à  $135-137^\circ$ .

Le *diazocumène* réagit sur le p.-azophénol



il paraît se former un véritable corps azoïque qui, toutefois, n'a pu être isolé à l'état de pureté. Le diazocumène ne réagit pas sur le p.-nitrophénol; on n'obtient que du diazoamidocumène.

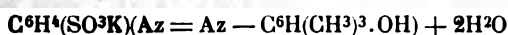
Lorsqu'on fait agir successivement l'acide nitreux et l'eau bouillante sur la cumidine solide  $C^6H^2(AzH^2)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(CH^3)_{(4)}(CH^3)_{(5)}$ , on obtient le phénol correspondant, le cuménol. Ce corps, dans lequel la position « para », par rapport à  $AzH^2$ , est occupée, réagit aisément sur les dérivés diazoïques. Les substances obtenues présentent une certaine analogie avec les azoïques du  $\beta$ -naphтол; elles sont insolubles dans les alcalis.

*Cumylazocuménol*  $C^6H^2(CH^3)^3Az = Az - C^6H(CH^3)^3OH$ . — On l'obtient en faisant réagir le diazocumène correspondant à la cumidine solide sur le cuménol. Il forme des aiguilles orangées, solubles dans l'alcool, fusibles à  $147-148^\circ$ .

*Phénylazocuménol*  $C^6H^2Az = Az - C^6H(CH^3)^3OH$ . — Cette substance, préparée avec la diazobenzine et le cuménol, se sépare le mieux par addition de sel. On obtient de beaux prismes bruns, fusibles à  $93-94^\circ$ .

Traités par Sn et HCl, ils donnent de l'aniline et de l'oxycumidine  $C^6H(CH^3)^3(OH)(AzH^2)$ . Le chlorhydrate de cette dernière base est beaucoup moins soluble que le chlorhydrate d'aniline. La base libre forme des aiguilles blanches, fusibles à  $166-167^\circ$ . Elle donne un dérivé diacétylé  $C^6H(CH^3)^3(OC^2H^3O)(AzH.C^2H^3O)$  qui cristallise en aiguilles d'un blanc de neige, fusibles à  $184-186^\circ$ .

En faisant agir l'acide p.-diazophényl-sulfureux sur le cuménol, on obtient une substance qui cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, qui ont pour formule



Il perd son eau par la dessiccation et devient alors d'une couleur rouge brun.

G. DE B.

Sur l'acide urique; par M. Em. FISCHER (1).

*Acide méthylurique*. — On chauffe pendant 30 heures à  $100^\circ$  dans des autoclaves de l'urate neutre de plomb parfaitement sec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 328-338.

avec 2 molécules d'iode de méthyle. Le produit de la réaction est ensuite soumis à une longue ébullition avec un grand excès d'eau ; et la solution, privée de plomb par l'acide sulfhydrique, est saturée par l'ammoniaque, fortement concentrée, et enfin précipitée par un acide. On obtient ainsi, en partant de 3 kilogrammes d'acide urique, environ 2 kilogrammes d'un produit blanc qui paraît être un mélange d'acides méthyl et diméthylurique : c'est ce produit qui a servi à l'auteur de matière première.

*Dichloroxyméthylpurine*  $\text{CH}^3.\text{C}^5\text{HAz}^4\text{OCl}^2$ . — C'est le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide méthylurique à  $130^\circ$  en présence d'oxychlorure de phosphore. Après avoir chassé l'excès d'oxychlorure, on précipite le produit par l'eau ; on fait bouillir les cristaux ainsi obtenus avec de l'acide azotique ordinaire, jusqu'à dissolution complète, et on précipite de nouveau par l'eau. Il reste en solution des produits sur lesquels l'auteur se réserve de revenir dans un prochain mémoire.

La dichloroxyméthylpurine cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches fusibles à  $274^\circ$ , volatiles sans décomposition et solubles dans les alcalis. Elle n'est altérée ni par l'acide nitrique fumant ni par le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium à l'ébullition. L'acide iodhydrique le convertit en *oxyméthylpurine*.

*Trichlorométhylpurine*  $\text{CH}^3.\text{C}^5\text{Az}^4\text{Cl}^3$ . — On l'obtient par l'action du perchlorure de phosphore à  $160^\circ$  sur la dichloroxyméthylpurine en présence d'oxychlorure. Après avoir chauffé le mélange pendant 8 heures on chasse par distillation l'excès d'oxychlorure, on lave le résidu obtenu, à la potasse faible, et on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant : on obtient finalement de petits cristaux incolores, fusibles à  $174^\circ$ . Ce nouveau corps est insoluble dans les alcalis. Chauffé pendant quelque temps au bain-marie avec de la soude alcoolique, il se convertit en *diéthoxychlorométhylpurine*  $\text{CH}^3.\text{C}^5\text{Az}^4\text{Cl}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ .

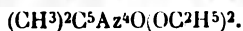
On isole ce dernier dérivé en précipitant par l'eau la solution alcoolique préalablement séparée par filtration du chlorure de sodium formé dans la réaction, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool. Chauffé à  $130^\circ$  avec de l'acide chlorhydrique, la diéthoxychlorométhylpurine se transforme en acide monométhylurique ou trioxyméthylpurine  $\text{CH}^3.\text{C}^5\text{H}^3\text{Az}^4\text{O}^3$ .

*Oxyméthylpurine*  $\text{CH}^3.\text{C}^5\text{H}^3\text{Az}^4\text{O}$ . — On chauffe la dichlo-

roxydiméthylpurine avec 20 fois son poids d'acide iodhydrique fumant, en ajoutant de temps à autre de l'iodure de phosphonium, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution parfaitement limpide; on concentre ensuite le liquide et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant: il se dépose de belles lamelles incolores ayant pour formule  $\text{CH}_3^3 \cdot \text{C}^5\text{H}^3\text{Az}^4\text{O} \cdot \text{HI}$ . Ce sel est alors décomposé par le nitrate d'argent, et la solution filtrée précipitée par l'ammoniaque: le dépôt ainsi obtenu est une combinaison argentique, qui traitée à chaud par le sulfure d'ammonium, fournit une solution de la base. L'oxydiméthylpurine cristallise en beaux prismes incolores, fusibles à  $233^\circ$ , très solubles dans l'eau: le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Le *chloraure* forme des lamelles jaunes peu solubles dans l'eau froide; le *chloroplatinate* se présente en beaux prismes d'un jaune rougeâtre.

*Dichloroxydiméthylpurine*  $(\text{CH}_3)^3 \cdot \text{C}^5\text{Az}^4\text{OCl}^2$ . — On prépare ce corps en chauffant à  $100^\circ$  pendant 12 heures, parties égales d'iodures de méthyle et de la combinaison plombique de dichloroxydiméthylpurine, obtenue elle-même en précipitant par le nitrate de plomb une solution sodique de dichloroxydiméthylpurine. Le produit de la réaction est épuisé par l'alcool bouillant, et lui abandonne le nouveau dérivé, qui cristallise en fines aiguilles incolores, insolubles dans les alcalis, et fusibles à  $183^\circ$ .

Ce corps est transformé par la potasse alcoolique à la température ordinaire en *diéthoxy-oxydiméthylpurine*



L'acide iodhydrique le réduit à l'état d'oxydiméthylpurine.

*Oxydiméthylpurine*  $(\text{CH}_3)^3\text{C}^5\text{H}^3\text{Az}^4\text{O}$ . — On chauffe au bain-marie un mélange de dichloroxydiméthylpurine avec 10 fois son poids d'acide iodhydrique fumant en ajoutant de temps à autre de l'iodure de phosphonium, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution parfaitement claire; on concentre fortement au bain-marie, on précipite par la potasse, et on fait recristalliser dans l'éther. L'oxydiméthylpurine se présente en fines aiguilles fusibles à  $112^\circ$ , très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *chloraure* cristallise en aiguilles jaunes.

*Éthoxychloroxydiméthylpurine*  $(\text{CH}_3)^3 \cdot \text{C}^5\text{Az}^4\text{OCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ . — On traite la dichloroxydiméthylpurine par un excès de soude alcoolique (à 50 0/0) à une température qui ne doit pas dépasser



40° : on obtient ainsi un liquide limpide qui se prend tout à coup en une masse cristalline. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, le nouveau dérivé se présente en fines aiguilles fusibles à 160° : l'ébullition avec un excès de soude alcoolique le transforme en *diéthoxyloxydiméthylpurine* ; l'acide chlorhydrique fumant le convertit à 130° en *trioxydiméthylpurine* ou *acide diméthylurique*.

*Dioxydiméthylpurine*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^5\text{H}^2\text{Az}^4\text{O}^3$ . — On réduit au bain-marie l'éthoxychloroxydiméthylpurine par l'acide iodhydrique (10 p.) et l'iodure de phosphonium ; on concentre ensuite fortement le liquide, on précipite par l'eau, et on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Ce dérivé est volatil sans décomposition.

*Diéthoxydiméthylpurine*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^5\text{Az}^4\text{O}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ . — On fait bouillir la dichloroxydiméthylpurine avec un excès de soude alcoolique ; on chasse l'alcool par distillation, et on précipite le résidu par l'eau. Ce corps cristallise en petites lamelles fusibles à 126-127°, très solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau, insolubles dans les alcalis. L'acide chlorhydrique fumant à 130° et l'acide sulfurique concentré à 140°, le convertissent en *trioxydiméthylpurine*.

*Trioxydiméthylpurine* (*acide diméthylurique*)



On chauffe pendant une demi-heure à 140° le composé précédent avec deux fois et demi son poids d'acide sulfurique concentré, puis on précipite par l'eau et on fait recristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi une poudre cristalline presque incolore, fusible avec décomposition à une température très élevée, peu soluble dans l'eau bouillante, l'éther, l'alcool, très solubles dans les alcalis fixes et l'ammoniaque. Ce corps diffère notablement par ses propriétés de l'acide diméthylurique préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur l'urate de plomb ; il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal. Traité par le chlore, ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, il fournit des dérivés très solubles dans l'eau dont l'étude n'est pas encore achevée.

AD. F.

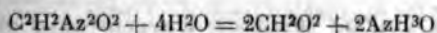
Sur la constitution des fulminates ; par MM. Ed. DIVERS  
et Michitada KAWAKITA (1).

D'après MM. Carstanjen et Ehrenberg, le fulminate de mer-

1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 13 à 24 et 75.

cure est décomposé par HCl concentré, avec production d'hydroxylamine (t. 38, p. 190); M. Steiner a observé le même fait et constaté que la totalité de l'azote du fulminate est transformé en hydroxylamine.

Les auteurs sont également arrivés à ce résultat, mais ils indiquent en outre que l'autre produit de la réaction est l'acide formique. Ce dernier, d'après eux, ne réagit pas sur le chlorure mercurique formé en même temps, en présence de HCl concentré. La quantité d'acide formique et d'hydroxylamine formés correspondent au dédoublement :



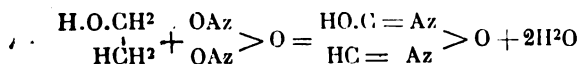
Le chlorhydrate d'hydroxylamine possède une réaction acide, et il faut, pour amener la neutralité, une quantité de potasse à peu près équivalente à HCl contenu dans le chlorhydrate; on doit conclure de là que l'hydroxylamine ne possède pas de réaction alcaline.

Les auteurs n'ont pas observé la production de l'acide oxalique dans l'action de HCl sur le fulminate de mercure; quant à l'acide cyanhydrique, il ne s'en forme que lorsque l'acide chlorhydrique n'est pas concentré.

Le fulminate d'argent fournit les mêmes produits que le sel de mercure; mais l'hydroxylamine et l'acide formique produits ne représentent que les deux tiers de la réaction. Il se forme en outre un peu d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique. Comme premier produit de la réaction, on observe un acide colorant le chlorure ferrique en rouge foncé; cet acide a déjà été signalé par Gay-Lussac et Liebig. Il est instable et renferme du chlore ainsi que de l'azote.

Dans la partie théorique relative à la constitution des fulminates, M. Divers envisage l'acide fulminique comme ayant pour

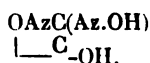
constitution  $\begin{array}{c} \text{H.O-CAz} \\ | \\ \text{H.CAz} \end{array} > \text{O}$  et représente sa production à l'aide de l'alcool par l'équation



Il pense en outre que l'hydroxylamine libre représente non l'hydrate d'amidogène  $\text{AzH}^2(\text{OH})$ , mais son anhydride, l'oxyde  $(\text{AzH}^2)^2\text{O}$  de l'hydrate  $\text{AzH}^3(\text{OH})^2$ ; il s'appuie entre autres sur l'exis-

tence du chlorhydrate basique signalé par Lossen  $(\text{HO})\text{AzH}^2 > \text{ClAzH}^2 > \text{O}$  et sur l'absence de réaction alcaline de l'hydroxylamine.

M. Armstrong fait suivre le mémoire précédent de considérations que nous ne pouvons développer ici, d'après lesquelles il fait dériver l'acide fulminique d'un alcool dihydroxylé et le représente par la formule



ED. W.

**Sur la production du fulminate d'argent sans emploi d'acide azotique ;** par MM. Ed. DIVERS et Michitada KAWATIKA (1).

D'après Liebig, il se dépose du fulminate d'argent lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'azotate d'argent. Les auteurs ont fait passer de l'acide nitreux à travers une solution saturée d'azotate d'argent dans l'alcool à 0,83 de densité, en présence d'un excès de ce sel solide. Le liquide s'échauffe peu à peu et l'excès de sel se dissout; en même temps, il s'évapore du nitrite d'éthyle, le volume du liquide diminue et il se dépose de petites aiguilles; mais celles-ci constituent de l'azotate d'argent mélangé d'un sel organique d'argent, mais non du fulminate. Cependant il y a formation de fulminate d'argent à la température de 60° : la solution renferme alors de l'acide azotique.

Les auteurs ont cherché à obtenir le fulminate de cuivre par les procédés qui servent à préparer ceux de mercure ou d'argent, mais sans succès. En faisant passer de l'acide azoteux dans une solution alcoolique d'azotate de cuivre, ils ont obtenu un abondant précipité d'oxalate de cuivre.

ED. W.

**Nouveau mode de formation de l'acridine ;** par MM. O. FISCHER et G. KERNER (2).

En cherchant à préparer la triphénylparaleucaniline par l'action du chloroforme sur la diphenylamine, les auteurs ont obtenu de notables quantités d'acridine. La formation de cette dernière base s'explique aisément, car les travaux récents de MM. Bernthsen et Bender (*Bull.*, t. 42, p. 56) et de M. O. Fischer (3) ont montré qu'on peut réaliser la synthèse des homologues de l'acri-

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 27 et 76.

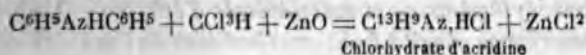
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 101.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1820.

dine en faisant réagir les acides gras sur la diphenylamine. C'est par l'action de l'acide formique sur la diphenylamine que MM. Bernthsen et Bender ont obtenu l'acridine.

La réaction au chloroforme présente une parfaite analogie avec cette dernière synthèse tout en donnant des rendements notablement plus élevés. On chauffe sous pression pendant 7 à 8 heures vers 200-210° un mélange à parties égales de chloroforme, de diphenylamine et de  $\text{ZnCl}_2$  additionné de la moitié de son poids d'oxyde de zinc. On fait bouillir le produit de la réaction avec  $\text{ClH}$  concentré, on verse le liquide filtré dans l'eau et, après avoir séparé par le filtre la diphenylamine non attaquée, on précipite l'acridine par un alcali. La cristallisation dans l'eau bouillante fournit de l'acridine parfaitement pure en magnifiques lamelles incolores fusibles à 110-111°.

La réaction peut s'exprimer par l'équation :

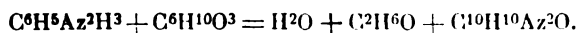


On obtient un rendement plus favorable en remplaçant  $\text{ZnCl}_2$  par  $\text{Al}^3\text{Cl}^6$ .

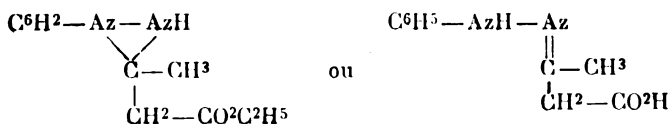
T. S.

**Action de l'éther acétylacétique sur les dérivés de l'hydrazine-quinazine :** par M. L. KNORR (1).

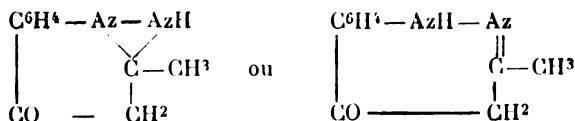
**Phénylhydrazine et éther acétylacétique.** — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre suivant l'équation



La réaction semble se produire en deux phases : il se forme d'abord du *phénylhydrazine-acétylacétate d'éthyle*



qui, par perte d'une molécule d'alcool, se convertit en *oxyméthylquinizine*



L'auteur a précédemment décrit la préparation et les propriétés

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 546.

de cette base. Il en complète aujourd'hui l'étude. Par l'action de l'acide nitrique, de l'aldéhyde benzoïque, de l'anhydride phthalique, etc., l'oxyméthylquinizine fournit diverses matières colorantes. Par les chlorures acides ou alcooliques, elle donne des produits de substitution.

La *diméthylxyquinizine* s'obtient en chauffant à 100° un mélange d'iodeure de méthyle, d'alcool méthylique et d'oxyméthylquinizine; le produit de la réaction est décoloré par  $\text{SO}_2$ , précipité par  $\text{NaOH}$  et purifié par cristallisation dans l'éther. On obtient ainsi des lamelles brillantes, fusibles à 113°, très solubles dans l'eau, l'alcool, la benzine, peu solubles dans l'éther et dans la ligroïne. Ce corps donne par le chlorure ferrique une coloration rouge intense; et par l'acide nitreux une coloration bleu vert qui est caractéristique pour toutes les quinizines tertiaires.

*Orthocrésylhydrazine et acétylacétate d'éthyle.* — Un mélange de ces deux corps réagit à froid, en éliminant de l'eau: on décante et on chauffe le résidu à 130-140° pendant une ou deux heures; le résidu est lavé à l'éther et cristallisé dans l'alcool. On obtient ainsi l'*orthotolu-oxyméthylquinizine*  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$ , fusible à 183°. Traitée à 100° par l'iodeure de méthyle, cette base se convertit en *orthotoludiméthylxyquinizine*, fusible à 96-97°.

*Paracrésylhydrazine et éther acétylacétique.* — Ces deux corps réagissent à froid l'un sur l'autre avec élimination d'eau, et donnent le *paracrésylhydrazineacétylacétate d'éthyle*  $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{O}^2$ , fusible à 91-93°. Chauffé à 130-140°, ce corps perd une molécule d'alcool et se transforme en *paratoluméthylxyquinizine* fusible à 140°. Le dérivé diméthylé fond à 137°.

*$\beta$ -Naphthylhydrazine et éther acétylacétique.* — Ces deux corps s'unissent à froid avec élimination d'eau pour donner un corps cristallisé fusible à 101°, qui, chauffé à 130°, perd une molécule d'alcool et se convertit en  *$\beta$ -naphto-oxyméthylquinizine*  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$ ; fusible à 190°; le dérivé diméthylé fond à 129°.

L' *$\alpha$ -naphthylhydrazine* se comporte comme son isomère  $\beta$  et fournit une  *$\alpha$ -naphto-oxyméthylquinizine* fusible vers 190°.

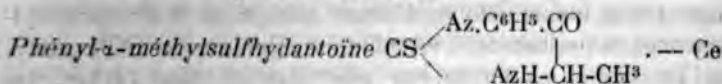
*Phénylhydrazine et éther succinylsuccinique.* — Lorsqu'on chauffe ces deux corps soit au bain-marie, soit à des températures plus élevées, ils fournissent un produit de formule  $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^4\text{O}^2$ , insoluble dans la plupart des dissolvants, soluble en rouge dans les alcalis, d'où le précipite le gaz carbonique; en solution alcal-

line, ce corps paraît s'oxyder à l'air avec formation d'une matière colorante bleue. Chauffé, il se décompose sans fondre à une température extrêmement élevée, en donnant un sublimé bleu et un volumineux résidu de charbon.

AD. F.

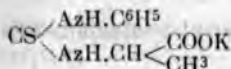
**Action des sénévolés sur les acides amidés :**

par M. O. ASCHAN (1).



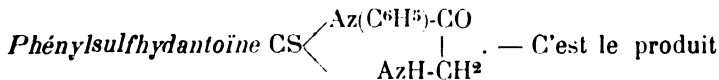
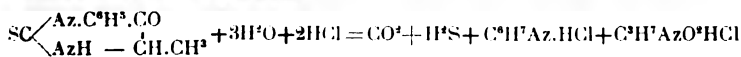
corps prend naissance par la fusion d'un mélange d'alanine et de phénylsénévol ; il cristallise en prismes incolores, groupés concentriquement, solubles sans altération dans l'acide sulfurique concentré.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques instants une solution alcoolique de phényl- $\alpha$ -méthylsulphydantoïne avec la quantité équivalente de potasse, le liquide se remplit bientôt de fines aiguilles blanches qui constituent le *phényl- $\alpha$ -méthylsulphydantoate de potassium*



L'acide correspondant n'a pu être isolé : lorsqu'on traite le sel de potassium par un acide, on régénère la sulphydantoïne.

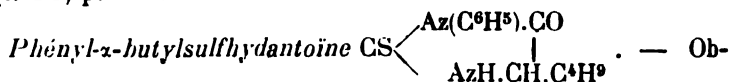
Chauffée pendant 5-6 heures à 150° avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, la phényl- $\alpha$ -méthylsulphydantoïne se décompose en acide carbonique, sulfure de carbone, aniline et alanine suivant l'équation



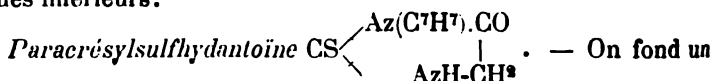
de la fusion d'un mélange de glycolle et de phénylsénévol. Il cristallise en lamelles jaunes d'or appartenant au système clinorhombique, qui se décomposent vers 200°. Chauffé avec la quantité équivalente de potasse alcoolique, il se convertit en *phénysulphydantoate de potassium*  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH.CH}^3\text{.CO}^2\text{K} \end{array}$  ; l'acide correspondant est un liquide huileux instable qui se transforme rapidement en phénysulphydantoïne.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 420.

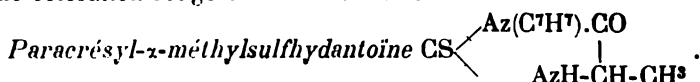
L'auteur fait observer que sa phénylsulphydantoïne est isomérique avec la phénylsulphydantoïne décrite par P.-J. Meyer, (t. 36, p. 674).



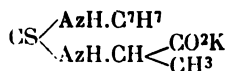
tenu par la fusion d'un mélange de leucine et de phénylsénévol, ce corps cristallise en prismes microscopiques, incolores, fusibles à 179° (n. c.); il présente les réactions générales de ses homologues inférieurs.



mélange de glyocolle et de para-crésylsénévol; et on obtient par cristallisation dans l'alcool des prismes jaunes d'or, qui se décomposent vers 180°. Chauffé en solution alcoolique avec un alcali, ce corps fournit, de même que la phénylsulphydantoïne, une coloration rouge extrêmement intense.



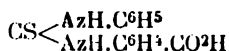
La fusion du para-crésylsénévol avec l'alanine fournit des prismes microscopiques incolores, fusibles à 197°. Chauffé au bain-marie avec la quantité équivalente de potasse alcoolique, ce corps se convertit en *para-crésyl-}\alpha\text{-méthylsulphydatoate de potassium}*



sel cristallisé en fines aiguilles.

L'acide correspondant n'a pu être isolé, car il régénère spontanément la sulphydantoïne, par perte de 1 molécule d'eau.

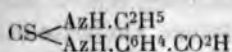
*Acide méta-phényl-sulf-uramidobenzoïque*



On chauffe pendant une heure au bain-marie poids égaux de phénylsénévol et d'acide métamidobenzoïque; on reprend le produit par l'ammoniaque diluée et chaude, qui laisse insoluble une petite quantité de diphénylsulfo-urée  $\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{S}$  fusible à 144° et dissout l'acide méta-phénylsulfuramidobenzoïque. On isole ce dernier en précipitant la solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique, et on le purifie par plusieurs dissolutions dans l'ammo-

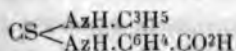
niaque suivies de précipitation par HCl. On obtient finalement de petites aiguilles blanches fusibles à 260-262°. Ce corps est détruit par l'ébullition avec l'anhydride acétique : on obtient comme produit final de l'acide méta-acétamidobenzoïque ; mais il se forme un composé intermédiaire, fusible à 159-160° et paraissant renfermer  $C^{14}H^{11}Az^2O^2S(C^2H^3O)$ . — L'acide méta-phénylsulfuramidobenzoïque est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine et la ligroïne. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau ; le nitrate d'argent donne avec ses solutions neutres un précipité de sulfure d'argent.

*Acide méta-éthylsulfuramidobenzoïque*



On l'obtient en faisant bouillir une solution alcoolique d'éthyl-sénévol avec de l'acide métamidobenzoïque : il cristallise en prismes incolores, fusibles à 194-195° (n. c.) avec décomposition.

*Acide méta-allyl-sulfuramidobenzoïque*



Lamelles fusibles avec décomposition à 189° (non corr.), obtenues par l'ébullition de l'allylsénévol avec de l'alcool et de l'acide métamidobenzoïque.

AD. F.

## REVUE DES BREVETS

N° 1912. — *Fabrication du carbonate de strontiane.* — M. W. Kowell, Jesmond gardens, à Newcastle. — 14 avril 1883. — On part du minerai naturel, le sulfate de strontiane, qu'on convertit d'abord en sulfure au moyen du charbon. La solution claire et concentrée de sulfure de strontium est traitée à chaud par une solution également concentrée de chlorure de magnésium. Il se forme du chlorure de strontium, de l'oxyde de magnésium, et il se dégage de l'hydrogène sulfuré qu'on utilise. Dans la solution de chlorure de strontium, renfermant en suspension de la magnésie, on fait ensuite passer un courant d'acide carbonique qui transforme le chlorure de strontium en carbonate de strontiane en produisant du chlorure de magnésium qui rentre dans la fabrication.

N° 2122. — *Extraction de l'or des pyrites aurifères.* —



MM. TH. BOWEN et J. NAPIER, à Swansea (Clamorgan). — 26 avril 1883. — Ce procédé est applicable quand la pyrite renferme moins de 6 0/0 de cuivre. On commence par la griller jusqu'à ce qu'elle ne renferme pas plus de 5 à 6 0/0 de soufre; on lui ajoute alors 10 0/0 environ de chlorure de sodium et on calcine pendant quelques heures au rouge faible. (On reconnaît qu'on doit arrêter cette calcination en prenant une petite quantité de la matière et la traitant par l'acide nitrique; il ne doit pas se dégager de vapeurs nitreuses.) On laisse refroidir la masse puis on y ajoute environ 2 0/0 de chlorure de chaux et avec de l'eau on en fait une pâte. Celle-ci est traitée à chaud, dans un appareil fermé, par de l'acide sulfurique dilué. Sous l'influence du chlore mis en liberté, l'or entre en solution. On laisse la réaction s'opérer pendant une ou deux heures, puis on recueille la liqueur et on la réduit soit par le sulfate de fer, soit par l'acide oxalique. On peut remplacer le chlorure de chaux par le bioxyde de manganèse. Dans ce cas, on fait agir l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide sulfurique.

3392. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du bichromate de soude.* — MM. TH. CARLILLE et J. PARK, à Glasgow (Lanark). — 16 février 1884. — Ce brevet est relatif à l'obtention du bichromate de soude sous forme de cristaux anhydres. Le bichromate de soude cristallisé est fondu dans son eau de cristallisation, puis soumis, dans un appareil spécial, à une agitation continue et à une température qui reste toujours inférieure à celle de la fusion du bichromate de soude anhydre. Sous cette double influence, la totalité du bichromate se transforme en une poudre cristalline anhydre, d'un emploi fort commode dans l'industrie.

N° 2035. — *Perfectionnements apportés au mode de concentration de l'acide sulfurique.* — M. S. BOWEN, à Llanelly (Carmarthen). — 21 avril 1884. — Ce brevet renferme la description d'un appareil à concentration continue, dans lequel l'acide à concentrer passe successivement dans plusieurs cornues.

28065. — *Préparation de matières colorantes vertes, brunes et jaunes, par l'action des métaux sur les acides nitroso-naphtol-sulfoniques.* — MM. GAUS et C<sup>ie</sup>, à Francfort-sur-le-Mein. — 19 janvier 1884. — On fait agir le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique sur les naphthols sulfoconjugués. Le sel sodique du dérivé nitré ainsi obtenu est additionné de chlorure ferrique. On pré-

cipite l'excès de fer, on filtre et on évapore. Le vert de naphtol ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool. On peut remplacer le chlorure ferrique par d'autres sels de fer et par du fer métallique. On obtient alors des mélanges de vert de naphtol et de composés bruns. Les sels de cobalt fournissent des matières colorantes jaunes et brunes.

27609. — *Préparation d'acide salicylique.* — Ancienne maison HOFMANN et SCHOTENSACK, à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 20 juin 1883. — On fond du carbonate de diphényle de la soude caustique et du phénol sodé; il se forme du phénol et du salicylate de soude.

27992. — *Préparation de glucovanilline au moyen de coniférine.* — MM. HARMANN et IER. — Fabrique de vanilline, à Holzminden. — 28 août 1883. — On oxyde à froid par l'acide chromique une dissolution aqueuse de coniférine; on précipite le chrome par le carbonate de baryum. Le saccharo-vanillate de baryum est précipité par l'addition d'alcool; on distille l'alcool et on évapore l'eau. La glucovanilline, soumise à l'ébullition avec les acides minéraux, se scinde en glucose et en vanilline.

28060. — *Préparation de composés ferriques.* — M. Auguste SEBELS, à Berlin. — 3 août 1883. — Les préparations ferriques obtenues en ajoutant du chlorure ferrique à une dissolution d'un hydrate de carbone, de saccharose, de mannite, ou de glycérine, sont précipitées par addition d'alcool.

28067. — *Préparation d'hydrogène sulfuré en chauffant des dissolutions de sulfhydrate de calcium.* — MM. de MILLER et C. OPL, à Wruschau, Silésie autrichienne. — 26 janvier 1884. — Les dissolutions de sulfhydrate, obtenues d'après les procédés usuels en partant de charrées sont chauffées à l'ébullition dans une chaudière close en tôle. Il se sépare de l'hydrate de calcium et il se dégage de l'hydrogène sulfuré; on fait passer le gaz à travers de l'eau qui renferme des charrées en suspension; la moitié de l'hydrogène sulfuré produit sert à dissoudre le sulfure de calcium et à fournir du sulfhydrate soluble; l'excès de gaz est recueilli dans un gazomètre.

28137. — *Préparation de sulfocyanates au moyen des masses de purification des usines à gaz.* — M. S. MARASSE, à Berlin. — 23 novembre 1883. — La masse d'où on a déjà extrait les sels ammoniacaux solubles, est chauffée en autoclave au-dessus de 100° avec de l'eau et de la chaux en excès. Il se forme

du sulfocyanate de calcium et du sulfure de fer. En épuisant par l'eau, on enlève le sulfocyanate de calcium; ce dernier peut être employé comme matière première pour préparer d'autres composés analogues.

28318. — *Préparation de matières colorantes violettes par l'action du formiate de chlorométhyle (?) sur la diméthylaniline, la diéthylaniline et la méthyléthylaniline.* — Société par actions pour la fabrication de l'aniline, à Berlin. — 14 février 1884. — Le formiate de chlorométhyle agit sur la diéthylaniline en présence de chlorure d'aluminium; il se forme un violet bleuâtre, soluble dans l'eau.

28323. — *Préparation de matières colorantes jaunes, obtenues en transformant les amidines aromatiques en dérivés de la quinoléine.* — M. W. MAJEST, à Heidelberg. — 10 novembre 1883. — L'éthényl-diphényl-amidine, traitée par le chlorure d'acétyle, l'acide acétique ou l'anhydride acétique, fournit un dérivé acétylé. Ce dernier, chauffé à 260° avec le chlorure de zinc, fournit une matière colorante basique, jaune, constituée par un dérivé de la quinoléine.

28324. — *Certificat d'addition au brevet 14976 du 16 février 1881.* — *Préparation de l'éther méthylique de la p.-oxyquinoléine.* Fabrique badoise d'aniline et de soude à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 11 novembre 1883. — On chauffe à 140-155°, 1 kilogramme de paramidoanisole, 0.8 paranitroanisole, 5 glycérine et 2.8 acide sulfurique  $d = 1.848$ . Le paranitroanisole peut être remplacé par la quantité équivalente d'un autre corps nitré. Le paraquinooanisole est un liquide oléagineux; le chlorhydrate est très soluble dans l'eau, le picrate est presque insoluble. Cette matière sert dans la thérapeutique et dans la fabrication des matières colorantes.

27996. — *Renforcement des clichés photographiques au gélatino-bromure.* — M. ANDERS, à Dresde. — 20 octobre 1883. — On traite les clichés par une solution de 4 parties de ferricyanure de potassium dans 250 parties d'eau et par une liqueur renfermant 4 parties de chlorure ferrique et 1 partie d'oxalate d'ammoniaque dans 250 parties d'eau. Les clichés prennent une coloration bleue ou violette plus intense. Cette opération peut être toute locale.

28529. — *Préparation de matières colorantes sulfurées bleues ou violettes en partant des amines aromatiques para-nitrées.*

## REVUE DES BREVETS.

— MM. EWER et PICK, à Berlin. — 16 février 1884. — On chauffe à 230-250° de la paranitraniline avec du soufre ; il se dégage l'hydrogène sulfuré et il se forme de la thioparanitraniline. Le corps, soumis à l'action des réducteurs fournit la tétrazodiphénylamine correspondante. La dissolution chlorhydrique de cette base, additionnée de chlorure ferrique, fournit une matière colorante qui se précipite. Ce produit teint en violet rouge. D'autres bases aromatiques traitées d'une manière analogue fournissent des matières colorantes. On peut également introduire des radicaux alcooliques divers qui modifient la nuance.

28219. — *Préparation de cellulose et de glucose en partant de bois et d'autres substances ligneuses.* — M. Adolphe Behr, Goethen. — 29 septembre 1884. — Les copeaux de bois sont soumis à une dessiccation énergique et épuisés en vase clos chauffé à la vapeur avec de l'alcool absolu. Lorsque l'épuisement est complet, on introduit la matière dans un récipient muni d'agitateurs mécaniques et on épuise avec l'acide sulfurique étendu. La masse est ensuite lavée mécaniquement de la matière incrustante.

28753. — *Préparation de matières colorantes azoïques en combinant des sels de tétrazodiphénylamine avec l'alpha ou de la beta-naphtylamine ou leurs dérivés mono et disulfonés.* — M. Paul Böttiger, à Lodz. — 27 février 1884. — En combinant le tétrazodiphénylamine aux deux naphtylamines, on obtient des matières colorantes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, qui par la sulfocyanisation fournissent des acides mono-disulfonés. Les sels alcalins de ces produits sont rouges ; les dérivés de la beta-naphtylamine tendent plutôt vers le jaune. On obtient des matières colorantes analogues en combinant le tétrazodiphénylamine aux acides sulfonés de l'alpha et de la beta-naphtylamine. Le meilleur mode opératoire consiste à ajouter un sel de tétrazodiphénylamine en solution aqueuse à une dissolution d'un naphtylamine-sulfonate alcalin, additionnée d'acétate de soude, de manière à ne mettre en liberté que de l'acide acétique. La réaction exige plusieurs heures pour être complète.

29080. — *Préparation de matières colorantes jaunes, orangées et brunes dites AURAMINES en faisant agir l'ammoniaque et les amines sur les diamidobenzophénones tétralkylées.* — Fabrique badoise d'aniline et de soude, à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 11 mars 1884. — Pour préparer des matières colorantes jaunes, basi-

ques, on chauffe de la diamidobenzophénone tétraméthylée ou tétraéthylée avec des sels ammoniacaux, du chlorure de zinc-ammonium avec ou sans chlorure de zinc ou d'autres agents déshydratants. On obtient également ces matières colorantes, en faisant agir directement l'ammoniaque sur les dérivés halogénés de la tétraméthyl- ou tétra-éthyl-diamido-benzophénone (brevet 27789). En remplaçant dans ces réactions les sels ammoniacaux par les chlorhydrates d'aniline, ortho et paratoluidine, métaxyldine, cumidine, métaphénylène diamine,  $\alpha$ - et  $\beta$ -naphtylamine, on obtient des produits de substitution de l'auramine, dont la couleur varie du jaune d'or au brun. On arrive au même résultat en chauffant l'auramine proprement dite avec des amines aromatiques.

28556 — *Purification du jus de betterave au moyen de chaux et d'argile.* — M. Gustave FRITSCH, à Schœnau (Moravie). — 31 janvier 1884. — On chauffe de 4-6 kilogrammes d'argile et 25-40 kilogrammes de chaux avec 2 à 3 volumes d'eau et on fait bouillir avec le jus provenant de 1,000 kilogrammes de betteraves. Les impuretés et surtout les matières colorantes se précipitent. Le jus présente alors une belle couleur jaune clair.

28782. — *Préparation de permanganates par l'électrolyse.* — Société par actions, anciennement E. SCHERING, à Berlin. — 7 mars 1884. — En faisant passer un courant électrique à travers une dissolution aqueuse d'un manganate, on obtient un permanganate, l'hydrate du métal employé et de l'hydrogène libre. Si on sépare les électrodes par des cloisons poreuses et qu'on plonge le pôle négatif dans l'espace occupé par l'eau et le pôle positif dans la solution de manganate, l'eau se charge de l'hydrate alcalin et le manganate est transformé en permanganate.

28985. — *Dépend du brevet 27609.* — *Préparation d'acide salicylique par l'action du carbonate de diphényle sur le phénol sodé.* — Société par actions, anciennement E. SCHERING, à Berlin. — 14 octobre 1883. — On chauffe pendant 6 heures à 160-170°, 50 kilogrammes de carbonate de diphényle avec 54 kilogrammes de phénol sodé; il se forme du phénol de l'éther diphénylique et du salicylate de soude. On isole l'acide salicylique par les méthodes usuelles.

---

Le gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 27 MARS 1885.

Présidence de M. SCHUTZENBERGER.

Sont nommés membres : M. Lucien VAUDIN, à Fécamp, et M. DANIEL LORENZ, à Philadelphie. M. SCHOUWALOFF est présenté, pour devenir membre résidant, par MM. HANRIOT et COMBES.

M. SCHUTZENBERGER présente, au nom de M. ECHSNER, un appareil de cours permettant de démontrer facilement que la combinaison de l'hydrogène avec le chlore s'effectue sans condensation.

M. HANRIOT expose un certain nombre d'expériences qu'il a entreprises sur la décomposition des sels organiques de chaux par la chaleur en présence d'un excès de chaux hydratée. Il a étudié la décomposition des acides succinique, éthylsuccinique, lactique et pyruvique. L'acide lactique a fourni de l'acétone et de l'alcool en forte proportion ; l'acide pyruvique de l'acétone et de l'aldéhyde en petite quantité.

M. SCHUTZENBERGER fait remarquer que cette forte proportion d'alcool obtenu en dehors de toute fermentation présente un grand intérêt.

M. SILVA décrit un nouveau mode de dosage du zinc. Le procédé SCHAFFNER généralement employé ne présente pas une bien grande exactitude et n'est pas commode à manier. M. SILVA propose de précipiter le zinc par un excès de sulfure de sodium, de séparer le sulfure de zinc formé par la filtration, et de titrer l'excès de sulfure par l'iode.

M. MILLOT fait observer qu'il a vérifié souvent le procédé SCHAFFNER modifié par l'emploi de papier de carbonate de plomb comme indicateur de l'excès de sulfure, et qu'il a trouvé ce procédé très exact. La condition de réussite est d'avoir du papier

de carbonate de plomb très bien glacé et collé pour que le liquide n'adhère pas.

M. SCHUTZENBERGER lit une note de M. Troost intitulée : « Remarques sur quelques critiques de M. Friedel à propos de l'hydrate de chloral. »

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### Électro-pseudolyse ; par M. D. TOMMASI.

On sait que pour décomposer une molécule d'eau en ses éléments, il faut employer exactement 69 calories, et par conséquent, toute réaction qui ne dégagera pas cette quantité de chaleur sera incapable d'amener cette décomposition.

D'autre part, on sait également que l'on peut arriver à décomposer l'eau, ou plutôt constater indirectement, à l'aide de la polarisation, les produits de cette décomposition en n'employant que des courants excessivement faibles.

Becquerel, qui a été l'un des premiers à constater ce fait, s'exprime en ces termes (1) : « Il est un fait que nous avons observé et qui consiste en ce que le moindre courant, la moindre décharge, même celle qui provient du frottement d'un bâton de gomme laque contre la laine, suffit pour polariser les lames et leur donner le pouvoir de produire un courant en sens inverse du sens de la décharge, preuve de la décomposition électro-chimique du liquide. Comment admettre la présence de ces gaz sans décomposition ? »

Depuis, plusieurs physiciens ont répété cette expérience sous bien des formes, et ils sont arrivés toujours au même résultat.

Si, au lieu d'employer l'électricité statique, on se sert d'un courant voltaïque, les effets obtenus n'en sont pas moins surprenants. C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que M. Fleming (2) a pu constater la polarisation des électrodes d'un volta-

(1) *Des forces physico-chimiques*, p. 406.

(2) On the polarisation of electrodes in water free from air (*Philosophical Magazine*, t. 4, p. 142, 1870).

mètre à eau acidulée, à l'aide d'une force électromotrice d'élément Daniell.

Nous nous trouvons donc en présence de deux phénomènes étudiés, des mieux établis, et qui paraissent cependant contradictoires; les calories de décomposition de l'eau d'une part, et de l'autre, l'électrolyse de ce liquide effectuée à l'aide d'un courant de beaucoup inférieur à 69 calories.

Ce désaccord peut s'expliquer aisément si l'on tient compte du phénomène de dissociation. On sait, d'après les belles recherches de mon illustre et regretté maître, H. Sainte-Claire Deville, que les corps composés, par exemple l'eau, peuvent être décomposés par la chaleur seule, à une température bien inférieure à celle qu'ils produisent quand les éléments se combinent; et cette décomposition s'arrête dès que le mélange des éléments gazeux qui en proviennent atteint une certaine tension nommée *tension de dissociation*. Inversement, lorsqu'on détermine la combinaison de 2 grammes d'hydrogène avec 16 grammes d'oxygène pour former une molécule d'eau, ces gaz, vu la haute température à laquelle s'opère leur combinaison, ne s'unissent pas intégralement et restent toujours en partie dissociés.

Or, si l'on admet, à titre d'hypothèse, que l'eau renferme toujours, quelle que soit d'ailleurs la température à laquelle on effectue l'électrolyse, des traces d'hydrogène et d'oxygène non combinés, mais dont les molécules se trouvent cependant assez rapprochées pour exercer entre elles une certaine attraction qui les empêche de se dégager, il sera facile alors de s'expliquer pourquoi l'on a pu constater indirectement, par la polarisation des électrodes, la décomposition de ce liquide avec une force électromotrice de beaucoup inférieure à celle exigée par la théorie.

**Mais, dans ce cas, est-ce une véritable décomposition que l'on a opérée ?**

Evidemment non, puisque le courant électrique n'a fait autre chose que séparer seulement la petite portion des éléments de l'eau qui se trouvaient dissociés dans ce liquide, et par conséquent le travail opéré par le courant ne peut être en aucune manière assimilé au travail qu'il eût été nécessaire de produire si réellement, on eût décomposé l'eau.

Il ressort de ce que je viens de dire, que dans la décomposi-



tion de l'eau par le courant électrique, il y a lieu de distinguer deux phases ; dans la première, ce seraient les éléments dissociés qui se porteraient vers les deux électrodes, et dans la deuxième phase, ce seraient les produits de la décomposition de l'eau qui se dégageraient.

Or, si la force électromotrice du courant, exprimée en calories, est plus faible que la chaleur de décomposition de l'eau, il n'y aura pas d'électrolyse véritable, mais seulement séparation des éléments dissociés ; si, au contraire la force électromotrice du courant est supérieure à 69 calories, la décomposition de l'eau aura lieu.

Afin d'éviter dorénavant toute confusion à cet égard, je proposerais de conserver l'expression « électrolyse » à toute décomposition chimique effectuée par l'électricité, et de désigner par *électro-pseudolyse* la séparation opérée, par le courant, des seuls produits résultant de la dissociation de l'électrolyte.

Ce que je viens de dire à propos de l'eau s'applique également bien à la décomposition des solutions salines, acides ou alcalines par le courant électrique.

Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, avec une solution diluée de chlorure d'ammonium on peut, à l'aide d'un courant dont la force électro-motrice exprimée en calories est inférieure à la chaleur de décomposition de ce sel, constater un transport sensible d'ammoniaque au pôle négatif et d'acide chlorhydrique à l'autre pôle. Mais, dans ce cas, comme il est aisé de le voir, ce n'est pas une véritable électrolyse que l'on a effectuée, mais bien une *électro-pseudolyse*, puisque le courant n'a séparé que les seuls produits de la dissociation du chlorure d'ammonium dissous.

Pour qu'il y eût eu une véritable électrolyse, il aurait fallu employer un courant dont la force électromotrice exprimée en calories fût supérieure à la chaleur de décomposition du chlorure d'ammonium.

#### **Action des oxydants sur l'hydrate de chloral ; par M. S. COTTON.**

En continuant nos recherches (*Action des métaux sur l'hydrate de chloral. — Bulletin de la Société chimique*, t. 43, p. 622), nous avons été amené à étudier, sur le même corps, l'action de certains oxydants, et notamment des oxydes jaune et rouge de

mercure, du permanganate de potassium et de l'acide chromique.

La différence d'action de ces divers corps, contraire à toutes les prévisions, mérite d'être signalée.

1° *L'oxyde jaune de mercure*, en agissant sur une solution aqueuse d'hydrate de chloral, décompose avec une grande facilité celui-ci, dont la molécule est brûlée, et il se dégage un mélange d'*acide carbonique* et d'*oxyde de carbone*, avec formation d'oxychlorure de mercure.

La réaction commence à 85°, et le dégagement de gaz devient tumultueux à 90-95°. La proportion des gaz produits est sensiblement de  $\frac{4}{5}$  d'*acide carbonique* et  $\frac{1}{5}$  d'*oxyde de carbone*.

2° *Oxyde rouge*. — L'oxyde rouge de mercure, soit qu'il ait été obtenu par voie sèche ou par voie humide, se comporte de la même façon. Il est beaucoup moins actif que la variété jaune. Son action commence à 100° et se soutient difficilement, à la condition de maintenir l'ébullition. Toutefois, lorsque le dégagement a commencé, il peut, comme pour l'oxyde jaune, se continuer jusqu'à quelques degrés au-dessous de son point initial. Les produits gazeux obtenus sont, comme avec l'oxyde jaune, de l'*acide carbonique* et de l'*oxyde de carbone*.

Pour établir avec plus d'évidence la différence d'énergie de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge, il suffit de chauffer jusqu'à 85-90° le mélange de solution de chloral et d'oxyde rouge; à ce moment-là, aucun dégagement gazeux ne s'est produit, mais si l'on ajoute de l'oxyde jaune, le dégagement commence instantanément et se continue jusqu'à épuisement de ce dernier, à la condition de maintenir la température voulue. L'oxyde rouge ne subit aucune altération.

3° *Permanganate de potassium*. — Ce sel oxydant, en agissant sur l'hydrate de chloral en présence de l'eau, provoque une réaction des plus complexes. Il se dégage du *chlore*, de l'*acide carbonique*, de l'oxygène et du *chloroforme*. L'attaque commence à froid et s'active rapidement par l'élévation de la température. Si la solution de chloral est concentrée et la quantité de permanganate suffisante, le mélange s'échauffe spontanément.

La réaction paraît se diviser théoriquement en deux périodes bien distinctes, mais qui se confondent dans la pratique. Dans la première phase, le permanganate est ramené à l'état partiellement de manganate de potassium, qui reste en solution, et de

bioxyde de manganèse qui se dépose; il se dégage du *chlore*, de l'*oxygène* et de l'*acide carbonique*; la molécule du chloral est entièrement détruite.

Dans la seconde période, le chlore cesse totalement de se produire. Le manganate de potassium, comme s'il n'avait pas assez d'énergie pour brûler entièrement la molécule de chloral, porte uniquement son action sur la partie de cette molécule qui représente l'acide formique, et le chloroforme est mis en liberté. C'est ce qui explique pourquoi, dans cette seconde phase de la réaction, il ne se dégage plus trace de chlore, mais seulement du *chloroforme*, de l'*oxygène* et de l'*acide carbonique*, en même temps que du bioxyde de manganèse se dépose.

Cette manière d'expliquer ce qui se passe trouve sa démonstration dans le fait suivant :

En opérant sur parties égales de permanganate et de chloral, lorsque le chlore a cessé de se dégager et que le chloroforme passe, si l'on filtre pour séparer le bioxyde de manganèse qui a pris naissance, la solution se trouve fortement chargée de manganate de potassium. Ajoutons à cette solution une nouvelle dose d'hydrate de chloral et chauffons, il ne passera à la distillation que du *chloroforme* accompagné des gaz précités, sans trace de *chlore*, en même temps qu'il se dépose une nouvelle proportion de bioxyde de manganèse.

Ces décompositions successives méritent au plus haut point d'attirer l'attention de ceux qui s'occupent de chimie moléculaire.

4° *Acide chromique*. — L'acide tombé en *deliquium*, versé sur de l'hydrate de chloral en cristaux, l'attaque violemment avec élévation de température, et il se dégage, comme avec l'oxyde de mercure, de l'*acide carbonique* et de l'*oxyde de carbone*.

En solution aqueuse étendue, le même acide n'attaque pas le chloral à froid. A chaud, il se produit, comme avec l'acide concentré, de l'*acide carbonique* et de l'*oxyde de carbone*.

Il nous a paru intéressant de comparer l'action des mêmes oxydants sur les corps qui contiennent la molécule formène substituée, tels que le chloroforme, le bromoforme et l'iodoforme.

Dans ce genre de recherches, nous avons rencontré des différences bien marquées.

Ainsi l'oxyde jaune de mercure n'attaque pas sensiblement le chloroforme ni le bromoforme, même en opérant dans des tubes

scellés et les maintenant pendant quatre heures dans l'eau bouillante.

L'iodoforme, au contraire, est décomposé avec la plus grande facilité, à la même température, en oxyde de carbone presque pur, mélangé de quelques traces d'acide carbonique.

Le perihanganate de potassium et l'acide chromique, au contraire, se réduisent d'une manière insignifiante au contact de ces trois corps et ne dégagent pas de gaz.

---

## ANALYSE DE TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

**Relation entre les poids moléculaires et la vitesse de vaporisation des liquides ;** par M. C. SCHALL (1).

Ce mémoire, qu'il n'est guère possible de résumer, renferme la description des appareils et des nombreuses expériences qui ont servi à l'auteur à vérifier l'exactitude de la proposition suivante, déjà énoncée par lui dans une note préliminaire (*Bull.* t. 42, p. 625), à savoir que *les durées de vaporisation de poids égaux de deux liquides bouillant avec la même force sont inversement proportionnelles à leurs poids moléculaires.*

Nous nous contenterons de signaler ce travail à l'attention des lecteurs spéciaux.

T. S.

---

### CHIMIE ANALYTIQUE.

**Sur l'emploi de la phénolphtaléine comme indicateur dans le dosage de l'acide carbonique ;** par M. R. BLOCHMANN (2).

Dans les titrages alcalimétriques et acidimétriques, on remplace souvent le tournesol par la phénolphtaléine. Ce réactif, qui ne peut être employé lorsqu'il s'agit de doser des liqueurs

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1044.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1017.

ammoniacales, constitue au contraire un indicateur précieux dans le dosage des terres alcalines et des alcalis purs.

Dans le titrage des carbonates alcalins, les résultats obtenus ne sont exacts que lorsqu'on opère à la température d'ébullition, car l'acide carbonique décolore à froid la phénolphtaléine dès que les carbonates sont convertis en bicarbonates. Mais si la propriété de la phénolphtaléine d'être influencée par l'acide carbonique libre entrave le dosage des alcalis caustiques en présence des carbonates alcalins, elle peut, d'autre part, être utilisée pour la détermination de l'anhydride carbonique dans les mélanges gazeux qui ne renferment aucun autre acide.

Lorsqu'on remplit un tube d'essai avec de l'air expiré par les poumons, qu'on y verse 1 à 2 centim. cubes d'eau de chaux et quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine, puis qu'on agite vivement le tube, il y a décoloration au bout de quelques instants. On peut montrer que cette décoloration se produit encore pour une teneur en acide carbonique même inférieure à celle qu'on rencontre dans l'air atmosphérique. On verse dans un peu d'eau distillée bouillie trois gouttes d'une solution alcoolique (au millième) de phénolphtaléine pure et l'on ajoute goutte à goutte de l'eau de chaux jusqu'à ce que la coloration du liquide soit nettement perceptible. Cette liqueur faiblement alcaline est introduite dans un flacon d'un demi-litre, rempli d'air atmosphérique, et agitée vivement. La décoloration ne tarde pas à se produire si l'eau de chaux employée n'excède pas celle qui est nécessaire ( $0^{\circ}, 25$ ) à la saturation de l'acide carbonique contenu dans 500 centimètres cubes d'air atmosphérique. S'il y a excès d'eau de chaux, il faut renouveler (par aspiration) l'air contenu dans le flacon.

L'auteur a reconnu expérimentalement que la meilleure méthode pour déterminer la teneur approximative en gaz carbonique de l'atmosphère contenue dans une enceinte habitée consiste à employer une quantité déterminée d'eau de chaux et à mesurer le volume d'air qui est indispensable pour opérer la saturation de la chaux par l'acide carbonique qu'il renferme. Quant aux détails du mode opératoire, ils seront publiés dans le *Zeitschrift für analytische Chemie*.

T. S.

**Séparation du zinc et du nickel ; par M. Ch. MOORE (1).**

Les deux métaux étant en solution acide, on chasse par évaporation l'excès d'acide; on redissout dans 20 à 25 centimètres cubes d'eau et on précipite complètement par le sulfure d'ammonium. On redissout le précipité à chaud dans du cyanure de potassium, et après avoir amené la liqueur au volume d'environ 250 centimètres cubes, on ajoute une petite quantité d'acétate de soude et d'acide acétique, et on porte à l'ébullition. Le zinc est précipité à l'état de sulfure; on le laisse reposer pendant quelques heures et on le recueille. La liqueur filtrée renferme le nickel; on l'évapore à sec avec de l'eau régale; on reprend par l'eau et on le dose dans cette solution. L'auteur a obtenu des résultats très exacts en appliquant ce procédé.

X. R.

**Sur l'essai des huiles minérales ; par M. E. VALENTA (2).**

On sait que les huiles minérales sont souvent additionnées d'huile de résine. L'auteur s'est efforcé d'arriver par des méthodes simples à déceler leur présence dans l'huile à essayer.

L'acide acétique dissout beaucoup plus facilement les huiles de résines que les huiles minérales. 10 centimètres cubes d'acide acétique dissolvent à 80° de 0.45 à 0.65 d'huile minérale et 1.87 à 2.0 d'huile de résine. Voici comment il convient d'opérer la détermination de solubilité. On chauffe au bain-marie pendant 5 minutes 2 centimètres cubes d'huile à essayer avec 10 centimètres cubes d'acide acétique. On filtre sur un papier légèrement mouillé et on recueille la partie moyenne. On pèse une certaine quantité de la dissolution, on traite l'acide acétique par la soude caustique. La différence de poids indique la quantité d'huile entrée en dissolution.

Malheureusement la solubilité ne croît pas régulièrement avec la teneur en huile de résine, de sorte que ce procédé ne peut être employé pour l'analyse quantitative des huiles.

Les huiles de résines diffèrent encore des huiles minérales par le mode d'action de la lumière polarisée.

Seules, les huiles de résines sont actives.

Finalement, les huiles minérales absorbent moins de 0.140 d'iode

(1) *Chemical news*, t. 50, p. 151.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 253, p. 418.

par gramme, tandis que la quantité d'iode absorbée par 1 gramme d'huile de résine atteint 0.43 — 0.48.

Ces trois procédés permettent de déceler au moins qualitativement la présence d'huile de résine dans les huiles minérales employées pour le graissage. G. DE B.

## CHIMIE INDUSTRIELLE

**Sur la fabrication des huiles à graisser minérales ;**  
par M. J. LJUTYK (1).

Les résidus de la distillation de la kérosine sont recueillis dans de grands réservoirs en pierre aux trois quarts enfouis dans le sol, qui renferment 1640 tonnes de résidus.

Le liquide est pompé dans des réservoirs situés au-dessus des chaudières de distillation. Ces réservoirs sont chauffés vers 70° par un serpentín où circule de la vapeur ; l'eau qu'ils renferment gagne facilement le fond du récipient et peut être décantée de temps en temps. Les liquides ainsi déshydratés se rendent dans une chaudière chauffée par la chaleur perdue du foyer ; leur température s'y élève jusque vers 130° ; ils sont conduits finalement dans la chaudière de distillation proprement dite.

Cette chaudière est cylindrique, horizontale, et contient 8,000 kilogrammes de résidus. La distillation dure 24 heures. Comme combustible on se sert de naphte ou de divers résidus de fabrication, rarement de bois. Lorsque la température des résidus a atteint 160 — 180°, on y fait arriver de la vapeur surchauffée ; le tuyau d'arrivée de la vapeur plonge jusqu'au fond du liquide, de là il se ramifie de manière à occuper une grande surface, il est percé d'une série de trous de 3 millimètres de diamètre par lesquels s'échappe la vapeur. Pour surchauffer la vapeur on se sert de serpentins en fer de 4 centimètres de diamètre placés dans le foyer ; la température la plus faible pour obtenir une bonne distillation des hydrocarbures est de 250°.

Les vapeurs qui se dégagent de la chaudière distillatoire se rendent dans une série de tubes en cuivre, disposés en tuyaux d'orgue. La partie inférieure arrondie, communique avec un

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 253, p. 466.

serpentin en cuivre de 4 à 5 spires dont les tubes ont 45 millimètres de diamètre; la dernière spire se relève à angle droit jusqu'à la hauteur de la première. Ces serpentins plongent dans des baches en bois où circule constamment de l'eau froide. La disposition du serpentin empêche les vapeurs de se dégager; l'appareil étant toujours rempli de liquide, les gaz sont forcés de parcourir la totalité des tuyaux d'orgue; en outre, on obtient en quelque sorte une première séparation des huiles selon leur volatilité. Les vapeurs en sortant des tuyaux d'orgue se rendent dans un grand serpentin où s'achève la condensation. Ce dernier appareil est situé généralement à l'air libre.

Voici comment s'opère la distillation. Les huiles du réchauffeur s'écoulant dans la chaudière de distillation sont chauffées à  $160 - 180^{\circ}$ ; on fait alors arriver avec précaution de la vapeur et on distille jusqu'à ce que la densité des huiles obtenues atteigne  $0.915 - 0.920$ . A ce moment on jette le feu et on distille seulement par la vapeur. Lorsque la quantité d'huile qu'on distille avec la vapeur est devenue très faible, on arrête la vapeur, on laisse refroidir pendant 2 — 3 heures et on laisse le *goudron* ou *deggut* s'écouler dans un réservoir spécial situé au dehors de l'usine. Si l'on désire obtenir une plus grande quantité d'huile lourde, on interrompt la distillation quand l'huile atteint une densité de  $0.912$ , on laisse refroidir et on change avec de nouvelle matière provenant du réchauffeur. On distille ensuite comme précédemment. En opérant ainsi, on obtient à la fin de la distillation des huiles épaisses à la température ordinaire.

Les appareils destinés à cette fabrication sont munis d'un tube spécial pour l'échappement des gaz et des vapeurs qui se produisent lorsqu'on change avec de nouveaux résidus.

Les produits de la distillation sont soumis à un repos prolongé; l'eau est décantée. On distingue en général les fractions suivantes: huile, densité  $0.865$  (huile à gaz); huile, densité  $0.875$  (huile pour draps); ces deux qualités ne peuvent être employées pour le graissage.

Le liquide de densité  $0.885$  à  $0.895$ , ramené à la densité moyenne  $0.890$ , peut déjà être employé pour le graissage. Les huiles  $0.895 - 0.910$  constituent l'huile pour machines; celles dont la densité dépasse  $0.010$  sont employées comme huile pour cylindre.

Pour obtenir le *stabonaphte*, graisse solide, fusible à  $35^{\circ}$  envi-



ron, on opère de la manière suivante. On distille un mélange de 3 parties de goudron et 1 partie d'huile 0.865; la distillation doit être conduite avec beaucoup de précaution, pour éviter un débordement dû à la mousse qui se produit avec abondance. La température ayant atteint 180 — 200°, on fait arriver la vapeur surchauffée; lorsque les huiles qui distillent ont pour densité 0.915 elles se solidifient peu à peu par le refroidissement. On distille les trois quarts du chargement, on laisse refroidir 3 heures, et on remplit la chaudière sans enlever le résidu. On distille cette fois presque entièrement, de manière à n'avoir que 9 centimètres de hauteur de liquide dans le fond de l'appareil; on laisse refroidir; on remplit de nouveau avec du goudron et des huiles légères  $D=0.865$  et on distille comme précédemment. Après cette troisième distillation la chaudière doit être nettoyée à fond. Les résidus de naphte peuvent fournir par ce traitement jusqu'à 12 0/0 de graisse minérale ou *staponaphte*.

Quelle que soit la marche adoptée pour la distillation, les huiles obtenues doivent être toujours raffinées. Elles ont à l'état brut une couleur jaune foncé et sont douées d'une odeur caractéristique. On les recueille dans de grands réservoirs en tôle de la contenance de 16,000 litres; après un repos prolongé on décante l'eau et on mélange l'huile avec 5-10 0/0 d'acide sulfurique. Cette opération s'exécute dans des cylindres verticaux doublés en plomb, se terminant en cône à l'extrémité inférieure. On agit au moyen d'un courant d'air. On laisse reposer dans des cuves en bois doublées de plomb et on raffine l'huile acide par la chaux éteinte sèche. Cette opération s'exécute dans des appareils mélangeurs semblables aux précédents.

La saturation étant terminée, on laisse l'huile s'écouler dans des cuves chauffées à 70° par un serpentin dans lequel circule de la vapeur. La majeure partie du sulfate de chaux se dépose; le reste est retenu par un passage au filtre-pressé. L'huile ainsi filtrée est soumise à une deuxième distillation; on décante l'eau comme d'habitude et on chauffe finalement jusque vers 130° pour éliminer par évaporation les dernières traces d'humidité.

L'huile est alors d'une couleur jaunâtre, transparente et incolore; elle est prête pour la vente.

Le résidu de cette seconde distillation est vendu comme huile pour voitures ou wagons. L'huile pour draps est raffinée d'une manière analogue. Pour la neutraliser on remplace la chaux par

le carbonate de potasse sec, de manière à lui donner une réaction alcaline.

Pour raffiner les huiles sans les distiller, on les traite successivement par l'acide sulfurique et par le carbonate de potasse. On laisse reposer, on chauffe à l'ébullition dans des chaudières en tôle et on lave à l'eau bouillante.

Pour raffiner le stabonaphte, on le chauffe à 80° avant l'addition d'acide.

Les bacs de neutralisation et les autres réservoirs employés doivent être situés dans un endroit chaud pour éviter la solidification du produit. Pour donner à la graisse plus de consistance, on l'additionne de 0.5 à 1 0/0 de kérosine, on fond et on laisse refroidir. Le produit est alors prêt à être expédié. G. DE B.

---

## CHIMIE MINÉRALE.

---

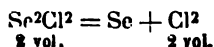
**Sur les combinaisons halogéniques du sélénium; par MM. FRANKLIN EVANS et W. RAMSAY (1).**

Les auteurs ont voulu comparer, au point de vue de leur stabilité, les chlorures de sélénium aux chlorures de soufre. Le protochlorure de soufre  $S^2Cl^2$  est le seul stable à la température ordinaire; le dichlorure  $SCl^2$  commence déjà à se dissocier à 26°; le tétrachlorure enfin n'est stable qu'à une très basse température, à -22° (Michaelis). Le dichlorure de sélénium ne paraît pas exister. Le protochlorure, qui commence à bouillir à 145°, se dissocie en grande partie par la distillation, en sélénium libre et tétrachlorure qui cristallise dans le récipient; le thermomètre s'élève pendant ce temps à 175-180°.

On peut séparer le protochlorure de sélénium du tétrachlorure à l'aide du sulfure de carbone, qui dissout le premier facilement et fort peu le second. En distillant la solution sulfocarbonique, le sulfure de carbone entraîne vers la fin une partie du protochlorure et le tétrachlorure; le résidu de la distillation est le protochlorure  $Se^2Cl^2$  retenant un peu de  $CS^2$ . La densité de vapeur de  $Se^2Cl^2$ , prise à 200 — 260°, correspond à 2 volumes ( $D=114,59$ );

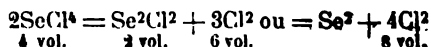
(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 62 à 71.

il est possible que dans ce cas on ait la dissociation :



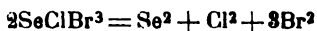
dissociation qui n'entraîne aucun changement du volume gazeux.

La densité de vapeur de  $\text{SeCl}^4$  diminue avec la température de l'observation ; cela paraît tenir à une dissociation qui double le volume. A  $200^\circ$ , la densité est égale à 112,36 ; à  $350^\circ$ , elle est 66,5, soit sensiblement la moitié. La dissociation serait représentée par l'équation :



Comme on n'observe pas de sélénium libre après l'opération, il faut admettre qu'il y a recombinaison totale par le refroidissement. La dissociation paraît commencer à  $205^\circ$  ; à  $288^\circ$ , elle porte sur les 50 centièmes du tétrachlorure.

Le protochlorure de sélénium se combine à 3 molécules  $\text{Br}^2$  en dissolution dans  $\text{CS}^2$ , et il se sépare des cristaux orangés du composé  $\text{SeClBr}^3$  (le protochlorure de soufre ne paraît pas se combiner au brome). La densité de vapeur de cette combinaison accuse une dissociation qui est déjà complète à  $200^\circ$  et qui répond à l'équation :



En traitant le protobromure de sélénium par le chlore, on obtient de même la combinaison  $\text{SeBrCl}^3$ , qui forme une poudre cristalline. Ce produit paraît indécomposable à  $179^\circ$ , car la densité de vapeur est normale à cette température ; mais il est complètement dissocié à  $280^\circ$ .

Il paraît aussi exister un dichlorodibromure  $\text{SeCl}^2\text{Br}^2$ . Les auteurs n'ont pas pu obtenir de chloro-iodure stable, *op. w.*

Sur les hypoazotites : par MM. Edm. DIVERS et  
TAMENASA HAGA (1).

*Composition de l'hypoazotite d'argent.* — MM. Berthelot et Ogier (t. 40, p. 401) n'ont jamais trouvé dans ce sel la quantité d'argent exigée par la formule  $\text{AzAgO}$ , soit 78,3 ; la quantité de ce métal ne dépassant guère 76 0/0, les a conduits à admettre la

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 78 à 88.

formule  $Az^1Ag^1O^2$ . Les auteurs admettent que cette différence est due à la présence d'azotite ou d'azotate dans l'hypoazotite.

Ce sel, en effet, subit aisément une oxydation partielle, et les auteurs eux-mêmes n'avaient jamais obtenu le nombre théorique pour la formule  $AzAgO$ . Cette oxydabilité est notamment mise en évidence lorsqu'on lave le sel avec de l'eau aérée ; la quantité d'argent qui entre alors en dissolution est plus grande que lorsque le lavage est effectué avec de l'eau purgée d'air.

De nouvelles analyses effectuées sur l'hypoazotite d'argent, purifié et séché avec des soins particuliers, ont fourni comme maximum 77,69 0/0 d'argent. Le sel avait été séché dans un courant d'acide carbonique, après lavage à l'eau désaérée, prise dans le vide sur l'acide sulfurique. L'acide carbonique est sans action sur l'hypoazotite d'argent ; la solution aqueuse le dissout en petite quantité, comme l'acide acétique.

Il est à remarquer que M. Zorn (1, 30, p. 29) et M. van der Platts (t. 30, p. 172) ont obtenu dans l'analyse de l'hypoazotite d'argent des nombres très voisins de ceux qu'exige la formule  $AzAgO$ .

Les auteurs terminent en rappelant les divers modes de préparation des hypoazotites alcalins.

ED. W.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur le tannin de l'écorce d'Hemlock ; par M. C. BOETTINGER (1).**

Ce tannin forme avec celui de l'écorce du chêne-rouvre la matière astringente la plus employée dans l'industrie du tanneur. On le livre au commerce dans l'Amérique septentrionale, en quantités énormes, sous la forme d'un extrait brun visqueux renfermant environ 20 0/0 de matière astringente. Cet extrait, qui a servi de point de départ aux recherches de l'auteur, se dissout dans l'eau avec une coloration brune, en abandonnant un résidu rouge-brun amorphe. L'éther acétique enlève le tannin à cette solution aqueuse, quoique difficilement. Les alcalis et les acides chlorhydrique et sulfurique réagissent sur ce tannin comme sur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1041.

l'acide quercitannique, mais le corps rouge obtenu par l'ébullition avec les acides étendus, et qui constitue sans doute un anhydride, présente une nuance plus cuivrée que le rouge de chène.

Lorsqu'on agite la solution aqueuse de l'extrait avec du brome, elle prend une couleur plus foncée et laisse bientôt déposer une matière jaune très abondante. Ce dérivé bromé est séparé par filtration, lavé à l'eau chargée de gaz sulfureux et, après dessiccation préalable, purifié par cristallisation dans l'alcool. On l'obtient plus aisément à l'état de pureté en opérant sur la substance que l'éther acétique enlève à la solution aqueuse de l'extrait : on traite cette substance par le brome après l'avoir préalablement séparée de son dissolvant étheré. L'analyse assigne à ce corps la composition  $C^{20}H^{14}Br^4O^{10}$ , et par conséquent, au tannin lui-même la formule  $C^{20}H^{18}O^{10}$  qui correspond à un homologue supérieur de l'acide quercitannique  $C^{19}H^{16}O^{10}$ .

Ce dérivé *tétrabromé* présente une couleur jaune rougeâtre ; il est assez soluble dans l'alcool, dans l'éther acétique, dans l'acide acétique cristallisable, très soluble dans l'acétone et, avec un fort dégagement de chaleur, dans l'anhydride acétique. Il est très peu soluble dans l'éther, insoluble dans le chloroforme, dans le sulfure de carbone et dans l'eau, mais les alcalis et les carbonates alcalins le dissolvent aisément avec une coloration brune. Chauffé en tubes scellés avec l'acide chlorhydrique concentré, il se comporte comme l'acide quercitannique dibromé : il perd de notables quantités d'acide carbonique, du méthyle sous forme de chlorure de méthyle et la totalité du brome à l'état d'acide bromhydrique, tandis qu'une matière noire charbonneuse reste en suspension dans la liqueur acide. Lorsqu'on dissout le dérivé tétrabromé dans un excès d'anhydride acétique et qu'après quatre heures de chauffe au bain-marie, on verse le liquide dans l'eau, on obtient le dérivé *pentacétylé*  $C^{20}H^9(C^2H^3O)^5Br^4O^{20}$ , qu'il est facile de laver par décantation et de purifier par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther acétique. C'est un corps jaunâtre qui ne se dissout qu'après un contact prolongé dans les alcalis ou carbonates alcalins.

En traitant par le brome le dérivé tétrabromé, mis en suspension dans le chloroforme, l'auteur a obtenu un dérivé *hexabromé* d'un jaune clair, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

**Sur l'iodure de propargyle ; par M. Louis HENRY (1).**

L'auteur prépare ce corps par l'action du bromure  $C^3H^3Br$  sur l'iodure de sodium en solution alcoolique. Il chauffe légèrement pour éliminer le bromure de sodium et, par addition d'eau, il obtient une huile brunâtre qui, après dessiccation sur le chlorure de calcium, passe à la distillation au-dessous de  $120^\circ$ .

L'*iodure propargylique*  $CH \equiv C - CH_2I$  est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau, de densité 2,0177 à  $0^\circ$ . Il possède une odeur piquante, une saveur à la fois amère et brûlante et bout, sans décomposition sensible, à la température de  $115^\circ$ . De même que l'iodure allylique, il renferme le groupe  $CH_2I$  et forme avec le mercure le composé  $C^3H^3 - Hg - I$  qui cristallise en petites géodes de couleur jaunâtre.

L'iodure propargylique donne facilement des produits d'addition par suite de la transformation du groupe  $-C=CH$  en  $CX=CHX$ .

L'iode s'y dissout d'abord avec une coloration brune, puis s'y combine brusquement, sous l'influence des rayons solaires, avec un dégagement de chaleur notable. Le *triiodure propargylique* ainsi formé  $CHI=CI-CH_2I$  constitue un liquide épais qui ne tarde pas à se solidifier. Il cristallise dans l'éther en petites aiguilles incolores, douées d'une odeur pénétrante, fusibles à  $40-41^\circ$ , peu solubles dans l'éther froid, assez solubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther chaud. Un isomère de ce corps, l'iodure d'allylène mono-iodé  $CH^3-Cl=Cl^2$ , fusible à  $64^\circ$ , a déjà été décrit par M. H. Liebermann.

L'auteur fait observer, en terminant, que le produit principal de la réaction de l'iode et du phosphore amorphe sur l'alcool propargylique n'est point l'iodure de propargyle  $C^3H^3I$ , mais un produit d'addition du phosphite dipropargylique iodé, fusible à  $48-49^\circ$ , cristallisant en fines aiguilles, doué d'une odeur très pénétrante et dont la description se trouve consignée dans les *Annales de la Société scientifique de Bruxelles*, année 1878. T. S.

**Sur les dérivés chlorés du dibromodinitrométhane ;**

par M. S.-M. LOSANITSCH (2).

L'auteur est parvenu à remplacer successivement les deux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1132.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 848.

atomes de brome du dibromodinitrométhane par deux atomes de chlore.

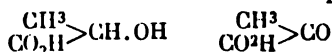
*Chlorobromodinitrométhane.* — Le dibromodinitrométhane, traité par la potasse alcoolique, fournit le monobromodinitrométhane potassique (1), et en dirigeant un courant de chlore dans la solution aqueuse de ce sel, on obtient un produit huileux qui, séché sur le chlorure de calcium, donne à l'analyse des chiffres correspondant au chlorobromodinitrométhane  $\text{CClBr}(\text{AzO}^2)^2$ . Cette huile jaunâtre, d'une odeur suffocante, est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, et se décompose par la chaleur avec dégagement de vapeurs rutilantes. Les hydrates alcalins la transforment en composés analogues aux sels, dans lesquels l'atome de brome se trouve remplacé par un atome de métal  $\text{CClM}(\text{AzO}^2)^2$ . Le *dérivé potassique* s'obtient en traitant la solution alcoolique du chlorobromodinitrométhane par la potasse caustique. Il se sépare en gros cristaux jaunes, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool, détonant à  $145^\circ$ .

*Dichlorodinitrométhane.* — Lorsqu'on fait réagir le chlore sur la solution aqueuse du dérivé potassique  $\text{CClK}(\text{AzO}^2)^2$ , il se dépose une huile plus lourde que l'eau, dont l'odeur suffocante rappelle la chloropierine et à laquelle l'analyse assigne la formule  $\text{CCl}_2(\text{AzO}^2)^2$ . C'est M. Marignac qui le premier a obtenu cette substance en distillant le tétrachlorure de naphtaline avec l'acide azotique.

T. 6.

**Sur une nouvelle formation de l'acide pyruvique ; par  
MM. F. BEILSTEIN et E. WIEGAND (2).**

Les acides lactique et pyruvique présentant entre eux les rapports d'un alcool secondaire à l'acétone correspondante



il était à présumer que l'acide lactique pourrait être converti en acide pyruvique par oxydation. Les auteurs ont réussi à effectuer cette transformation de la manière suivante.

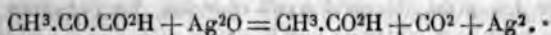
20 grammes de lactate de calcium cristallisé dissous dans un litre d'eau sont peu à peu additionnés de 200 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potassium à 4 0/0. L'oxyda-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 471.

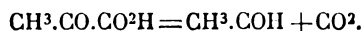
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 840.

tion s'effectue à froid mais assez lentement. Après filtration on sursature par l'acide sulfurique et on agite avec l'éther. Ce dernier véhicule abandonne un acide sirupeux distillant entre 160 et 170° et présentant les réactions de l'acide pyruvique. Le produit distillé, saturé par le carbonate de baryum et concentré par évaporation, donne par l'addition d'alcool un précipité jaune floconneux de pyruvate de baryum  $(C^3H^3O^3)^2Ba + 2H^2O$ .

*Propriétés de l'acide pyruvique.* — Les auteurs ont découvert une réaction caractéristique de l'acide pyruvique qui jusqu'à présent avait passé inaperçue : c'est la propriété de réduire le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'une couche miroitante d'argent métallique. Lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution aqueuse d'acide pyruvique avec un excès d'oxyde d'argent, l'argent est aussitôt réduit avec formation d'un miroir métallique. Le liquide mousse fortement par suite du dégagement de l'acide carbonique et, après filtration à chaud, on observe une abondante cristallisation d'acétate d'argent résultant de la réaction :



D'après ces faits les auteurs ont été conduits à penser que, chauffé avec l'acide sulfurique étendu, l'acide pyruvique pourrait subir un dédoublement analogue à celui que M. Erlenmeyer a observé pour l'acide lactique. Cette prévision s'est trouvée confirmée, car en chauffant en tubes scellés 1 partie d'acide pyruvique avec 6 parties d'acide sulfurique à 10 0/0 pendant 5 heures à 150°, ils ont constaté à l'ouverture des tubes un violent dégagement d'acide carbonique. De plus le contenu des tubes, neutralisé par la soude et soumis à la distillation, a fourni un liquide offrant tous les caractères de l'aldéhyde. La réaction paraît être conforme à l'équation :



On sait que l'acide pyruvique est précipité par un excès d'eau de baryte. Ce précipité, séparé par filtration et délayé dans l'eau, a ensuite été neutralisé par l'acide carbonique et distillé avec la vapeur d'eau. Le liquide passé à la distillation réduisait faiblement le nitrate d'argent ammoniacal sans donner de couche miroitante, tandis que le liquide barytique restant donnait naissance à un abondant miroir argentique. Quant au liquide qui avait été



séparé du précipité barytique par filtration, il fut également soumis à la distillation après saturation préalable par l'acide carbonique. Ici encore la liqueur distillée donnait lieu à un faible dépôt d'argent sans formation de miroir, tandis que le liquide restant produisait un splendide miroir argentique. Les auteurs se sont d'ailleurs assurés expérimentalement qu'une solution d'acide pyruvique, faiblement sursaturée par la soude, ne fournit à la distillation aucun liquide capable de réduire le nitrate d'argent ammoniacal.

La facilité avec laquelle l'acide pyruvique se dédouble en aldéhyde et acide carbonique, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, conduira sans doute à l'interprétation d'une foule de réactions de cet acide.

T. S.

**Action de l'aniline sur l'acide pyruvique ;**

par M. C. BETTINGER (1).

En signalant, il y a plusieurs années (*Bull.*, t. 30, p. 133), la réaction de l'aniline sur l'acide pyruvique, l'auteur n'a point fait connaître les produits qu'il avait obtenus. La présente note résume les résultats obtenus par l'auteur, ainsi que par M. J. Lazarus qui a récemment repris l'étude de cette réaction.

On chauffe pendant vingt minutes 1 partie d'acide pyruvique avec 5 à 6 parties d'aniline, puis quand le dégagement d'acide carbonique a cessé, on verse le liquide dans l'acide chlorhydrique froid et considérablement étendu. Le précipité blanc jaunâtre qui se forme est séparé par filtration, lavé à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure et enfin soumis à la cristallisation dans l'alcool étheré. On obtient de fines aiguilles faciles à purifier par cristallisation dans l'alcool faible. Quant au produit principal de la réaction, il consiste en une masse visqueuse, brunâtre, qu'on débarrasse des dernières traces du corps cristallisable par des traitements réitérés à l'alcool étendu et bouillant.

Le corps cristallisé, dont le rendement est très faible, se dépose dans l'alcool en aiguilles incolores groupées en rosettes. Il fond à 194-195° et distille sans décomposition. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme et dans la benzine. L'acide sulfurique le dissout à froid sans l'altérer, mais si l'on chauffe cette dissolution, il y a formation d'acides sulfoniques avec élimination d'un peu d'aniline. Le corps se dissout égale-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 996.

ment dans l'acide chlorhydrique concentré et additionné d'alcool. Cette solution chlorhydrique donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc jaunâtre soluble dans l'alcool; elle précipite aussi le chlorure platinique. Lorsqu'on chauffe le corps avec l'alcool et l'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés à 150°, il y a élimination d'aniline et l'alcool se transforme en éther. Le gaz qui s'échappe sous une forte pression au moment de l'ouverture des tubes brûle avec une flamme verdâtre. En agitant le contenu des tubes avec de l'éther, on obtient, après l'évaporation de ce véhicule, un liquide insoluble dans l'eau, distillable avec la vapeur d'eau, d'une odeur éthérée et piquante, que l'oxydation par le bichromate et l'acide sulfurique transforme d'abord en aldéhyde et ensuite en acide acétique.

L'analyse du corps cristallisé a fourni des chiffres conduisant à la formule  $C^{14}H^{16}Az^2O$ .

Quant au produit incristallisable, sa constitution est intimement liée à celles de l'acide pyruvique et du corps cristallisé qu'on vient de décrire. Il renferme 71,34 0/0 de carbone, 6,98 0/0 d'hydrogène et paraît résulter de l'union du corps cristallisé avec une substance plus riche en oxygène. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et cette solution donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc jaunâtre soluble dans l'alcool. Chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, en tubes scellés, à 160°, il se décompose. A l'ouverture des tubes, on observe un abondant dégagement gazeux essentiellement formé d'anhydride carbonique et d'un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert. Le contenu des tubes est constitué par une solution de chlorhydrate d'aniline. On arrive aux mêmes résultats en chauffant à 150° la solution chlorhydrique mélangée d'alcool. On voit donc que la seule différence que présente ce dédoublement avec celui qu'éprouve, dans les mêmes circonstances, le corps cristallisé consiste dans l'apparition d'une forte proportion d'acide carbonique. Le corps incristallisable est insoluble dans l'eau de baryte et dans la soude caustique, mais si on le fait bouillir avec cette dernière base ou si l'on chauffe sa solution alcoolique additionnée de soude caustique, en tubes scellés à 150°, il y a élimination d'aniline.

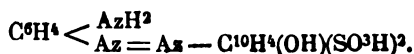
En faisant réagir la paratoluidine sur l'acide pyruvique, M. Lazarus a obtenu un corps cristallisé, fusible à 238° et auquel l'analyse assigne la formule  $C^{16}H^{20}Az^2O$ .

T. S.

**Sur les couleurs azoïques ; par M. R. NIETZKI (1).**

L'auteur a repris l'étude de la matière bleue obtenue par lui antérieurement. La formation de ce corps n'est pas due ainsi que l'ont affirmé récemment MM. Liebermann et de Kostanecki à l'action de l'ammoniaque ou d'un alcali sur le corps azoïque rouge formé en premier lieu. Ce fait est démontré par les recherches suivantes :

L'acide *amidophénylazonaphtholdisulfonique*



s'obtient en saponifiant par l'acide sulfurique étendu, le produit résultant de l'action de la *diazoacétanilide* sur le  $\beta$ -naphthol disulfonique. Il constitue des lamelles d'un jaune brun, peu solubles dans l'eau et teint la laine et la soie en rouge bordeaux. Il se dissout dans les alcalis en un rouge cerise qui vire au violet par addition d'un excès d'alcali.

L'acide sulfurique concentré donne une liqueur d'un rouge écarlate. La transformation en dérivé diazoïque s'effectue de la manière suivante :

On dissout la matière colorante dans la soude, on ajoute un léger excès de nitrite et d'acide chlorhydrique et on laisse reposer pendant quelques heures (2). L'aspect de la matière colorante n'est que très peu modifié par l'action de l'acide nitreux. — En versant le produit de la réaction dans un excès d'ammo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1350.

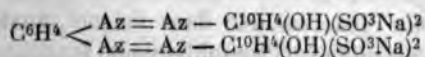
(2) Le fait que la transformation des amines en dérivés diazoïques nécessite un certain temps, surtout lorsque la substance est insoluble et reste en suspension dans le liquide, est généralement connu dans l'industrie des matières colorantes.

Quant à la formation de diazobenzine en partant d'aniline, elle est instantanée si la quantité d'acide est suffisante.

Si à une dissolution acide de chlorhydrate d'aniline, on ajoute une dissolution de nitrite de soude, et qu'on agite, l'odeur de l'acide nitreux disparaît immédiatement tant qu'il y a de l'aniline en excès. Lorsque la totalité de l'aniline a été transformée en corps diazoïque, la moindre trace de nitrite peut être décelée par l'amidon ioduré.

Cette réaction permet dans l'industrie d'effectuer ce dosage des amines et des phénols avec une assez grande exactitude.

niaque étendue, on observe une coloration bleue, qui au bout de peu de temps se transforme en rouge violacé. Une nouvelle addition d'ammoniaque fait réapparaître pour quelque temps la coloration bleue. Une addition de sel marin ne précipite pas de matière colorante. Si on remplace l'ammoniaque par une dissolution alcaline de  $\beta$ -naphtol disulfoné, la liqueur suffisamment concentrée se prend en une masse bleue qui correspond à la formule



Si au lieu de naphthol disulfoné on emploie du phénol, on obtient une couleur d'un rouge fuchsine; la résorcine donne un violet rouge, le  $\beta$ -naptol, ses dérivés monosulfonés et le dérivé disulfoné G soluble dans l'alcool fournissent des matières violettes.

L'existence d'une matière azoïque bleue est donc mise hors de doute. Cette substance à l'état de sel de sodium est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et se sépare par le refroidissement de la liqueur sous la forme d'une gelée qui par un repos prolongé se transforme quelquefois en petites aiguilles douées d'éclat métallique. La substance à l'état de pureté est d'un bleu franc et teint la laine et la soie sur bain acide. Les nuances obtenues ne résistent pas à la lumière, quoique la matière elle-même soit stable. Les sels de Ba et de Ca forment des laques bleues insolubles. L'acide sulfurique se dissout en vert. Ainsi que l'a trouvé Griess cette substance prend naissance en partant directement de la p.-phénylène-diamine. Griess a remarqué que cette diamine traitée par l'acide nitreux se transforme surtout en dérivé mono-diazoïque. Toutefois si on traite la p.-phénylène-diamine en solution fortement acide par un excès d'acide nitreux, et qu'on ajoute le produit rapidement à une dissolution alcaline de  $\beta$ -naphtol disulfoné, il se forme des quantités notables de la matière colorante bleue, ce qui montre que le deuxième groupe  $\text{AzI}^2$  de la phénylène-diamine est entré partiellement en réaction. Le corps *bi-diazoïque* formé en premier lieu est doué d'une très grande instabilité; la liqueur abandonnée au repos pendant quelque temps dégage abondamment de l'azote en se décomposant.

**Sur la formation du bleu d'aniline ;**  
 par MM. NÖLTING et COLLIN (1).

On sait qu'en chauffant la rosaniline avec de l'aniline on obtient du bleu (bleu de Lyon); l'ortho- et la para-toluidine se comportent de la même manière.

Les auteurs ont étudié l'action de la métatoluidine.

En chauffant un mélange de 1 gramme de rosaniline, 5 grammes de métatoluidine et 0,5 grammes d'acide benzoïque, on obtient une matière colorante bleue, soluble dans l'alcool, analogue au bleu de Lyon. — La rosaniline et l' $\alpha$ -naphthylamine fournissent un violet; dans les mêmes circonstances la  $\beta$ -naphthylamine fournit un bleu.

On a essayé d'effectuer la transformation de la rosaniline en bleu de Lyon en employant la quantité théorique d'aniline. On sait qu'en grand on se sert d'un fort excès d'aniline qui sert de dissolvant et régularise la réaction. Si comme dissolvant on emploie le phénol, on n'obtient que du violet.

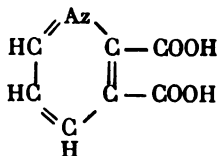
En revanche on atteint le but par l'emploi de naphthaline. Le produit obtenu avec 1 molécule de rosaniline et 3 molécules d'aniline en dissolution dans la naphthaline est bleu; la réaction étant achevée, on verse la masse dans HCl étendu et on entraîne la naphthaline par un courant de vapeur d'eau : le résidu est constitué par de la triphénylrosaniline à l'état impur.

D'après des essais effectués en grand, ce procédé ne présente aucune importance industrielle.

G. DE B.

**Sur l'acide pyridine-dicarbonique ;**  
 par MM. NÖLTING et COLLIN (2).

L'acide pyridinobicarbonique, obtenu par oxydation de la quinoléine au moyen du permanganate de potassium, peut être envisagé comme un acide phtalique dans lequel un groupe CH est remplacé par un atome d'azote, ainsi qu'il ressort de la formule suivante :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 258.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 288.

Ce corps, chauffé à 120° avec du phénol et de l'acide sulfurique fournit un produit de condensation analogue à la phénol-phthaléine. Avec la résorcine, on obtient un corps qui présente les plus grandes analogies avec la fluorescéine et qui, soumis à l'action du brome, fournit une matière colorante semblable à l'éosine.

Dans la préparation de ce produit de condensation, une grande partie de l'acide pyridinodicarbonique se scinde en  $\text{CO}^2$  et en acide nicotique.

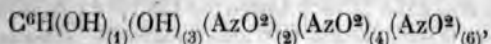
G. DE B.

**Sur la constitution de l'acide styphnique ;**  
par MM. NÖLTING et COLLIN (1).

L'éther éthylique de l'acide styphnique, chauffé avec de la soude ou avec son carbonate fournit de l'acide styphnique.

L'ammoniaque à froid le transforme en trinitrométaphénylène-diamine.

Ces réactions conduisent à attribuer à l'acide styphnique la formule symétrique



car une substance renfermant deux groupes  $\text{AzO}^2$  voisins devrait, sous l'influence des alcalis, fournir de l'acide nitreux, ce qui n'a pas lieu.

G. DE B.

**Sur quelques modes de nitration ;** par MM. NÖLTING  
et COLLIN (2).

Lorsqu'on nitre des produits monosubstitués de la benzène dérivant de la substitution de 1 atome d'hydrogène par un groupe basique, neutre, ou faiblement acide ( $\text{H}^2, \text{CH}^3, \text{OH}$ ), il se forme en quantité dominante un dérivé de la *parasérie* à côté d'une certaine quantité de l'isomère *ortho*. Si le groupe substituant renferme un groupe acide ( $\text{AzO}^2, \text{CO}^2\text{H}, \text{SO}^3, \text{CAz}, \text{COH} \dots$ ) il se forme surtout des corps *métanitrés*.

Si on neutralise le groupe basique  $\text{AzH}^2$  par un acide énergétique, tel que l'acide sulfurique, il se forme également à côté des dérivés *ortho* et *para* des dérivés de la méta-série.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 259.

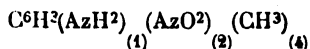
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 261.

Les auteurs ont cherché à compléter ces résultats par l'étude quantitative de la question.

I. *Aniline*. — En soumettant l'aniline en dissolution dans un grand excès d'acide sulfurique concentré ou fumant à l'action de l'acide nitrique, on n'est pas parvenu à obtenir exclusivement de la m.-nitraniline; il se forme toujours une certaine quantité de dérivé para.

II. *Acétanilide*. — On dissout 1 kilogramme d'acétanilide dans 4 kilogrammes d'acide sulfurique concentré; on refroidit avec un mélange de glace et de sel et on ajoute peu à peu la quantité théorique d'acide nitrique 1,4 additionné de 1-2 kilogrammes d'acide sulfurique. La réaction étant achevée, on laisse reposer pendant quelque temps et on verse dans l'eau glacée; la nitracétanilide se sépare sous la forme de flocons jaunes qui, purifiés par une cristallisation, fondent à 207°. Par sa purification avec l'acide chlorhydrique concentré, on obtient de la para-nitraniline. Le rendement atteint 95 0/0.

III. *Paratoluidine*. — En nitrant la p.-toluidine d'après la méthode décrite précédemment, et en employant 10 parties d'acide sulfurique, on obtient un mélange de nitrotoluidine,



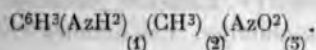
fusible à 114°, et de l'isomère  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)_{(1)}(\text{AzO}^2)_{(3)}(\text{CH}^3)_2$ , fusible à 78°.

Pour obtenir exclusivement cette deuxième substance, on ajoute à une dissolution fortement refroidie de 100 grammes de p.-toluidine dans 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 B. un mélange de 75 grammes d'acide nitrique D=1,48 et 300 grammes d'acide sulfurique concentré. La température ne doit s'élever que de quelques degrés au-dessus de 0°. On laisse reposer le mélange et on verse 5-6 litres d'eau en ayant soin de ne pas dépasser 25°; on filtre, on étend à 15-20 litres et on sature par le carbonate de soude; on filtre, on lave et on purifie le produit exprimé, par cristallisation dans l'alcool étendu. Le rendement en produit fusible à 77° atteint le poids de la toluidine employée.

IV. *Paraacétotoluide*. — En nitrant comme ci-dessus avec 4 parties d'acide sulfurique, on obtient la nitrotoluidine fusible à 114°. Par l'emploi de 20 parties d'acide sulfurique, on obtient en outre la nitrotoluidine fusible à 77°.

Toutefois, quelle que soit la quantité d'acide sulfurique employée, on n'arrive jamais à obtenir exclusivement le dérivé mé-tanitré.

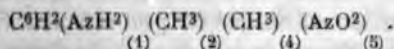
V. *Orthotoluidine*. — Avec 10 parties d'acide sulfurique on obtient une nouvelle *nitrotoluidine* fusible à 107°, qui a pour formule :



VI. *Orthoacétotoluide*. — En présence de 20 parties d'acide sulfurique on obtient exclusivement la *nitrotoluidine* fusible à 167°.

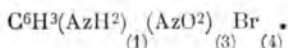
VII.  $\alpha$ -*Métaxylidine* —  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)_{(1)}(\text{CH}^3)_{(3)}(\text{CH}^3)_{(4)}$ .

La nitration effectuée en présence de 10 parties d'acide sulfurique fournit une *nitroxylidine* fusible à 123° qui a pour formule :



VIII.  $\alpha$ -*Métacétoxylide*. — Nitré par l'acide nitrique seul, ce corps fournit la *nitroxylidine* fusible à 76°. Nitré en présence de 4 parties d'acide sulfurique, on obtient un mélange du dérivé nitré fusible à 76° et de celui fondant à 123°. C'est ce dernier qui prend naissance exclusivement lorsqu'on emploie 10 parties d'acide sulfurique.

IX. *P.-bromo-aniline*. — En employant 10 parties d'acide sulfurique, on obtient une nouvelle p.-bromonitraniline, fusible à 131-132°, qui a pour constitution :



Traitée par le brome en excès, en dissolution acétique, elle fournit la même nitraniline tribromée qu'on obtient en partant de la métanitriline.

X. *Éthylacétanilide*. — La nitration a été effectuée dans 5 parties d'acide sulfurique. Le produit obtenu, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante ou dans l'alcool fond à 118°.

Saponifié par l'acide chlorhydrique, il fournit de la nitroéthyl-aniline, qui cristallise en prismes volumineux d'une couleur jaune de soufre et doués d'un reflet d'un violet bleu. Ce corps fond à 96°; réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit de la monoéthylphénylènediamine.

XI. *Diméthylaniline*. — On obtient avec 20 parties d'acide sulfurique le dérivé de la para-série. Avec 5 parties d'acide sulfuri-



que, la nitration est très difficile et donne lieu à la formation de corps résineux.

G. DE L.

Sur la nitroorthotoluidine fusible à 107° et ses dérivés  
par MM. NÖLTING et COLLIN (1).

On a décrit plus haut (V. mémoire précédent) le mode de formation de cette nitrotoluidine. Les auteurs l'ont soumise à une étude approfondie et en ont préparé quelques dérivés.

**Dérivé acétylé** : obtenu en faisant bouillir la matière avec de l'anhydride acétique, il cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 150°-151°.

**Nitroorthocrésylol**  $C^6H^3(OH)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(AzO^2)_{(5)}$ . — On dissout 100 grammes de sulfate de nitrotoluidine dans 2,500 grammes d'eau et 250 d'acide sulfurique 66°; on refroidit avec de la glace et on ajoute 66 cc de nitrite de sodium à 52,5 0/0.

On laisse reposer pendant quelque temps et on chauffe lentement à l'ébullition. Lorsque le dégagement d'azote a cessé, le nitrocrésylol formé se dépose en flocons volumineux d'un jaune clair. Le rendement est théorique.

Le nitrocrésylol cristallise dans la ligroïne bouillante en aiguilles jaunes, fusibles à 106-108°.

**Nitrocrésyloldibromé**. — Ce corps cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 91-92°. Il s'obtient en ajoutant du brome à une dissolution aqueuse de nitrocrésylol.

**Amidocrésylol**  $C^6H^3(OH)(CH^3)(AzH^2)$ . — Obtenu par réduction du dérivé nitré, il est identique au corps obtenu par M. Wallach en partant de la méta-crésylène-diamine.

**O.-crésyloltrinitré**  $C^6H(OH)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(AzO^2)_{(4)}(AzO^2)_{(5)}(AzO^2)_{(6)}$ . — On dissout la nitrotoluidine dans 2 molécules d'acide nitrique et on transforme en dérivé diazoïque; on verse la liqueur dans l'acide nitrique chaud D = 1,33, et on fait bouillir. Par le refroidissement, il se sépare une huile jaune, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool ou dans l'acétone.

Ce corps fond à 102°; chauffé avec des alcalis, il donne de l'acide nitreux; avec l'aniline, on obtient de la diazoamidobenzine.

Le trinitrocrésylol se combine aux hydrocarbures, *matières colorantes dérivant du métaamidocrésylol*. Le métaamido-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 268.

crésylol se comporte avec l'acide nitreux tout comme la m.-phénylènediamine. On obtient des matières colorantes analogues au brun Bismarck.

Les corps diazoïques forment avec le métaamidocrésylol des matières colorantes de la classe des chrysoïdines.

Le m. amidocrésylol traité par la nitrosodiméthylaniline ou soumis à l'oxydation avec des paradiamines fournit des corps analogues aux couleurs vertes.

G. DE B.

**Sur les dérivés azoïques et disazoïques des crésylols :**

par MM. NIELTING et KOHN (1).

I. *Dérivés azoïques du p.-crésylol (phénylazo-para-crésylol)*  
 $C^6H^3-Az=Az-C^6H^3(OH)(CH_3)$ .

On additionne une dissolution alcaline de p. crésylol de chlorure de diazobenzine en opérant suivant les méthodes nouvelles. Il se sépare un précipité de couleur orange, dont la quantité augmente par le repos. Ce produit cristallise dans la benzine en lamelles orangées, fusibles à 108-109°.

Le rendement est théorique. Ce corps est soluble dans les alcalis étendus, peu soluble dans les alcalis concentrés. Le dérivé azoïque formé, laissé en contact avec du chlorure de diazobenzine pendant plusieurs jours à 0°, n'a pas donné trace de dérivé disazoïque.

*Dérivé acétylé*  $C^6H^3Az=Az-C^6H^3(OC^2H^3O)(CH_3)$ .

Préparé comme d'habitude, il cristallise en fines aiguilles jaunes, fusibles à 67-68°.

*Dérivé benzoylé.* Aiguilles jaunâtres, fusibles à 113°. Résiste énergiquement à la saponification.

*Azobenzine-azo-p.-crésylol.*

$C^6H^3 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3(CH_3)(OH)$ .

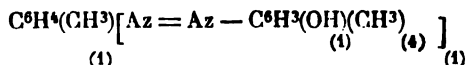
On dissout une molécule d'amidoazobenzine dans une petite quantité d'alcool bouillant, on ajoute 2 molécules d'acide chlorhydrique et on verse dans de l'eau glacée; la liqueur est additionnée de la quantité théorique de nitrate de soude; on laisse reposer pendant quelque temps et on ajoute le dérivé diazoïque à la dissolution alcaline de para-crésylol.

Le produit obtenu, insoluble à froid dans une liqueur alcaline,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 351.

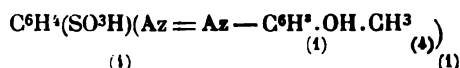
est purifié par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable. Il forme des aiguilles brunes, fusibles à 160°.

*Para-crésyl-azoparacrésylol*



On obtient ce corps en partant de p.-diazotoluène et de p.-crésylol. Il forme des lamelles fusibles à 112-113°. Le *dérivé acétylé* fond à 91°; le *dérivé benzoylé* à 95°.

*Acide phényl-azo-p.-crésylol-sulfonique*



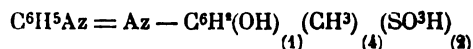
On ajoute à une dissolution alcaline de p. crésylol de l'acide p.-diazophényl-sulfureux, préparé avec du sulfanilate de soude et de l'acide nitreux. Il se précipite un sel acide par addition d'acide chlorhydrique. L'acide libre est obtenu au moyen d'acide chlorhydrique concentré et purifié par cristallisation dans l'acide chlorhydrique étendu. On obtient ainsi des lamelles brun jaune, à reflets violets.

Ce corps forme des *sels acides* de la formule générale  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^3\text{K}')\text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{CH}^3)$ . Il teint la laine, la soie en jaune orangé.

Ce même corps prend naissance lorsqu'on chauffe au bain-marie le phényl-azo-p.-crésylol avec de l'acide sulfurique fumant. Pour 1 partie du dérivé azoïque, on emploie 4-5 parties d'acide sulfurique ordinaire et 1 molécule de  $\text{SO}^3$  à l'état d'acide fumant à 60-65 0/0. L'emploi de ce dernier acide, qui est liquide à la température ordinaire, est beaucoup plus concentré que celui de l'acide pyrosulfurique à 45 0/0  $\text{SO}^3$  qui est solide.

Les auteurs ont préparé encore quelques dérivés azoïques sulfonés du p.-crésylol.

En faisant agir le chlorure de diazobenzine sur l'acide sulfoné obtenu en traitant le p. crésylol avec de l'acide sulfurique ordinaire, on obtient une matière colorante orangée, qui a pour formule



L'acide libre cristallise en lamelles d'un rouge brun, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Les corps diazoïques ne se combinent pas à l'acide p.-crésylol

disulfonique:  $C^6H^2(OH)_{(1)}(CH^3)_{(4)}(SO^3H)^2_{(2,6)}$ . En général un phénol où la position para et deux des positions ortho sont occupées, ne se combine pas aux corps diazoïques. Le phénol tribromé par exemple, se comporte comme le corps mentionné plus haut.

En faisant agir le dérivé diazoïque de l'acide p.-toluidine sulfonique.  $C^6H^3(AzH^2)_{(1)}(CH^3)_{(4)}(SO^3H)_{(2)}$  sur le p. crésylol, on obtient un corps azoïque qui ressemble aux corps précédents et cristallise en cristaux d'un rouge brun à reflets violets.

*Réduction des dérivés azoïques du para-crésylol.*

La réduction a été effectuée à chaud par le chlorure stanneux; pour les corps non sulfonés, la séparation de l'amidocrésylol et de l'aniline régénérée est assez difficile: en revanche elle s'effectue très nettement en partant des dérivés azoïques de l'acide sulfanique. Dans les deux cas, on obtient le même amido-p.-crésylol.

Voici comment on isole cette dernière substance: — On chauffe le mélange à réduire au bain-marie jusqu'à décoloration; il est préférable de se servir du sel de baryum du dérivé azoïque qu'on obtient en précipitant la liqueur par le chlorure de baryum et l'acide chlorhydrique. On évapore la liqueur réduite, on filtre pour séparer le sulfanilate de baryum régénéré, on étend d'eau, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et on évapore la liqueur filtrée dans un courant de  $H^2S$ . On concentre fortement et on ajoute du carbonate de soude; l'amidocrésylol mis en liberté se précipite sous la forme de lamelles grises; on filtre rapidement, on dessèche dans le vide, sur l'acide sulfurique, on dissout dans l'éther absolu et on précipite la dissolution par l'acide chlorhydrique gazeux. On filtre à la trompe, on lave avec l'éther absolu et on dessèche. On obtient ainsi une poudre formée de petites aiguilles blanches, inaltérables à l'air. Le produit impur se résinifie rapidement. Le chlorhydrate d'amidocrésylol se volatilise déjà au bain-marie. Il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est coloré par le chlorure ferrique.

La base libre cristallise en lamelles blanches, fusibles à  $135^\circ$ ; elle est stable à l'air à l'état pur. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, médiocrement dans l'eau et dans les hydrocarbures. Ce corps ne donne pas les réactions colorées des méta-amidophénols. Il appartient donc à la série ortho et a pour formule  $C^6H^3(OH)_{(1)}(ClH^2)_{(4)}(AzH^2)_{(2)}$ . Il est identique à l'amidocrésylol obtenu par réduction du nitroparacrésylol fusible à  $34^\circ$ .

*Éthényl-amido-paracrésylol.*

$C^6H^3(CH^3) \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \text{Az} \diagdown \end{smallmatrix} C-CH^3$ ; on chauffe à reflux pendant quelques heures du chlorhydrate d'amido-*p*.-crésylol, de l'anhydride acétique en excès et de l'acétate de sodium fondu. La réaction étant achevée, on distille le produit. Par des rectifications répétées, on obtient un liquide bouillant à 218-219° sous la pression de 748<sup>mm</sup>, doué d'une odeur particulière. Cette substance est très peu soluble dans l'eau. Elle forme avec les acides des sels instables. Chauffée avec de l'acide sulfurique étendu au bain-marie, elle se transforme en longues aiguilles blanches, fusibles à 159-160°, constituées par le dérivé acétylé  $C^6H^3(OH)_{(1)}(AzH.CH^3)_{(2)}(C^2H^3O)_{(4)}$ .

*Constitution des dérivés azoïques du p.-crésylol.* Des recherches précédentes, on déduit que dans la formation de ces produits le groupe azoïque  $Az=Az$  entre en position ortho par rapport au groupe OH.

Les auteurs ont cherché à obtenir le *p*.-crésyl-azo-*p*.-crésylol  $C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagup \text{Az} \diagdown \end{smallmatrix} Az - C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagup \text{OH} \diagdown \end{smallmatrix}$  en partant du dérivé amido-azoïque correspondant, et obtenu en faisant agir le *p*.-diazotoluène sur la *p*.-toluidine. On y arrive, quoique avec de mauvais rendements en opérant de la manière suivante :

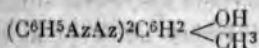
On dissout le dérivé amidoazoïque dans l'acide sulfurique concentré; on ajoute en refroidissant 1 molécule de sulfate de nitrosyle; on laisse reposer pendant quelques heures, on verse dans l'eau et on chauffe lentement à l'ébullition; il se dégage de l'azote et il se sépare une résine rouge; on pulvérise et on traite à plusieurs reprises par la soude caustique bouillante. La majeure partie du produit reste insoluble, la liqueur est précipitée par de l'acide chlorhydrique; le corps obtenu est purifié par cristallisation dans le toluène. Il fond à 112-113°. La transformation des corps amidoazoïques en corps oxyazoïques sous l'influence du nitrite de soude paraît donc s'effectuer beaucoup plus difficilement que celle des amines en phénols.

II. *Dérivés azoïques de l'orthocrésylol. Phénylazo-orthocrésylol*  $C^6H^3Az=Az_{(4)}-C^6H^3(OH)_{(1)}(CH^3)_{(2)}$ . — On additionne de chlorure de diazobenzine l'orthocrésylol en dissolution alcaline; la majeure partie du produit reste en solution; on précipite par un acide et on purifie le produit par cristallisation dans un mélange de benzine et de ligroïne ou dans l'alcool étendu.

Le dérivé azoïque cristallise en belles lamelles jaunes, brillan-

tes, fusibles à 129-130°, douées de propriétés basiques faibles.

Le produit brut, obtenu par précipitation de la dissolution alcaline, renferme une certaine quantité du corps disazoïque qui convenablement purifié, cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles brunes, fusibles à 114-115° qui ont pour formule



Ce corps est moins soluble dans les dissolvants usuels que le dérivé monoazoïque; les alcalis le dissolvent en donnant une liqueur rouge jaune.

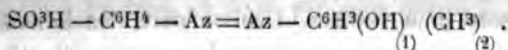
Ce corps disazoïque peut être préparé plus simplement en faisant agir 2 molécules de chlorure de diazobenzine sur une dissolution alcaline d'o.-crésylol.

Son dérivé acétylé fond à 120-121°.

Le dérivé acétylé du phényl-azo-o.-crésylol cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 81-82°.

*Dérivé benzoylé.* — Il cristallise en petites aiguilles jaunes fusibles à 110-111°.

*Acide phényl-azo-ortho-crésylol-para-sulfonique*



L'acide libre cristallise en aiguilles d'un rouge brun, solubles dans l'eau bouillante.

Le sel de sodium renferme 2 molécules d'eau de cristallisation; celui de baryum en renferme 3. Ce dernier est presque insoluble dans l'eau froide.

*Réduction des dérivés azoïques de l'o.-crésylol.* — Les dérivés azoïques de l'o.-crésylol, soumis à l'action des réducteurs, fournissent du p.-amido-crésylol, fusible à 174-175°; ce corps est identique au produit de réduction du nitroso-orthocrésylol.

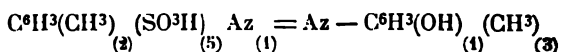
Le chlorhydrate, obtenu par précipitation de la dissolution éthérée au moyen d'acide chlorhydrique gazeux, forme une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le chlorure ferrique ne donne aucune coloration.

III. *Dérivés azoïques du méta-crésylol.* — *Phényl-azo-méta-crésylol.* — En ajoutant du chlorure de diazobenzine à une dissolution alcaline de méta-crésylol, on obtient un précipité et une liqueur fortement colorée qui précipite par l'addition d'un acide. La partie insoluble dans les alcalis est constituée par un dérivé

diazoïque. Ce dernier cristallise en lamelles d'un rouge brun, fusibles à 149°. Son *dérivé acétylé* fond à 156-157°.

Le *phénylazométacrésylol* cristallise dans la ligroïne en belles aiguilles jaunes, fusibles à 109°.

Le dérivé sulfoné de l'orthotoluidine, préparé d'après la méthode de Nevile et Winther, traité par l'acide nitreux et associé au métacrésylol, donne un corps azoïque qui a pour formule

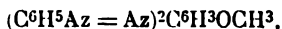


et qui cristallise en petits cristaux d'un rouge brun, très solubles dans l'eau. Il forme des sels acides bien cristallisés.

La réduction des dérivés azoïques du métacrésylol fournit du p.-amidocrésylol. Les dérivés azoïques de l'o.-crésylol sont donc, à ce point de vue, semblables à ceux préparés avec le métacrésylol.

*Constitution des dérivés disazoïques.* — Pour résoudre cette question, les auteurs ont préparé d'abord les éthers des dérivés disazoïques et ont soumis ces corps à la réduction; il était à prévoir que la stabilité des dérivés amidés se trouvant ainsi notablement augmentée, on pourrait les isoler et les comparer aux amidophénols déjà connus. D'autre part, les amidophénols et leurs éthers se comportent comme les amines, et, par l'examen des réactions colorées des diamidophénols, on peut les rattacher aux trois séries des diamines. Notons qu'un des groupes azoïques du disazophénol se trouve en *para*, par rapport à OH; il ne reste, pour le second groupe, que la position ortho ou méta, et, par réduction, on doit obtenir des corps se rapprochant des ortho- ou des métadiamines.

Pour préparer le *phényl-disazo-méthyl-phénol*

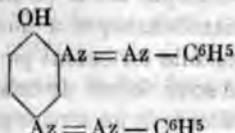


on dissout 3 grammes de phényldisazophénol dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu, on ajoute 4 centigrammes de potassium, et après cessation de dégagement d'hydrogène, 2-2<sup>5</sup>,5 d'iodure de méthyle; on chauffe pendant quelques heures au bain-marie, on évapore l'alcool, on lave à l'eau et on fait cristalliser dans la ligroïne. On obtient ainsi de petites aiguilles jaunes, fusibles à 110°, constituées par l'éther méthylique cherché.

Le *dérivé acétylique*  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} = \text{Az})^2\text{C}^6\text{H}^3\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$  cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 116°.

Le *dérivé benzoylé*, obtenu avec le dérivé diazoïque et le chlorure de benzoyle, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 138-139°.

*Réduction des éthers des dérivés disazoïques.* — Elle a été effectuée à froid, sous l'influence de l'acide acétique cristallisable et du zinc en poudre. La liqueur, réduite telle quelle, a été soumise à l'action de divers réactifs. Par addition de nitrite, il y a une coloration brune; le chlorure de diazobenzine détermine la formation d'une chrysoidine. En oxydant la liqueur en présence de diméthyl-p.-phénylène-diamine (obtenue par réduction de la nitrosodiméthylaniline), on obtient les couleurs neutres de Witt. Ces réactions sont celles des *méta-diamines*. Le phényl-disazo-phénol a donc pour formule de structure



Les éthers des disazocrésylols donnent les mêmes réactions.

Le paracrésylol ne donnant pas de dérivé disazoïque, on en déduit le fait qu'il ne peut se fixer sur une molécule benzinique plus d'un groupe azoïque en ortho par rapport à OH. G. DE B.

**Sur le nitroso-orthocrésylol; par MM. NIELTING et KOHN (1).**

On dissout une partie d'orthocrésylol dans 30-40 parties d'eau et on ajoute en refroidissant la quantité théorique d'une dissolution de sulfate de nitrosyle. Le dérivé nitrosé gagne le fond du vase; on décante, on dissout dans l'ammoniaque, on précipite les impuretés par l'acide carbonique et on verse la dissolution ammoniacale dans l'acide sulfurique étendu et refroidi; on purifie par cristallisation dans l'eau ou dans la benzine.

Ce corps est aisément soluble dans l'eau chaude et dans les alcalis. Il fond à 134-135° en se décomposant. Oxydé par le ferri-cyanure de potassium, il fournit un nitro-orthocrésylol, fusible à 94-95°. L'acide nitrique, D. = 1,33, le transforme en dinitrocrésylol, fusible à 85-86°. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit l'amidocrésylol, fusible à 174-175°.

Le nitroso-o.-crésylol a donc pour formule de structure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_1(\text{CH}_3)_2(\text{AzO})_1$ .

G. DE B.

(1) *Deutscho chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 370.



Sur l'introduction du groupe diazoïque dans des composés de la para-série ; par M. P. GRIESS (1).

L'auteur rappelle qu'il s'est élevé à plusieurs reprises contre l'idée admise par quelques chimistes sur l'impossibilité d'associer à un corps aromatique de la p-série un dérivé diazoïque. Il a montré, entre autres, que l'acide *p*-diazophényl-sulfureux pouvait s'unir à l'acide *p*-oxybenzoïque pour donner un corps azoïque  $C^6H^4(SO^3H)_{(4)}Az_{(1)}=Az-C^6H^3(CO-OH)_{(1)}(OH)_{(4)}$ , qu'il a découvert en 1876.

Il a étudié, en outre, l'action des dérivés diazoïques sur le p.-nitrophénol. On obtient ainsi des corps qu'on peut assimiler aux dérivés diazoamidés. L'auteur a étudié principalement l'action de l'acide o.-diazobenzoïque sur le p.-nitrophénol. On ajoute du nitrate d'acide o.-diazobenzoïque à une dissolution alcaline de p.-nitrophénol ; on acidifie fortement par l'acide acétique ; le produit formé se sépare sous forme de cristaux. Il se dissout dans l'alcool froid sans s'altérer et se sépare par évaporation spontanée en lamelles blanches qui font explosion lorsqu'on les chauffe. Il est insoluble dans l'éther ; l'eau bouillante le décompose en azote, en acide salicylique et en p.-nitrophénol. Cette réaction montre que le corps a pour formule



L'o.-nitrophénol peut former un produit analogue, beaucoup moins stable. L'acide p.-diazobenzine sulfonique et quelques autres acides sulfonés ne se combinent pas au p.-nitrophénol.

Dans le cours de ses recherches, l'auteur a souvent remarqué que les divers dérivés diazoïques réagissent de différentes manières sur un seul et même phénol ou dérivé amidé. Ainsi l'acide p.-diazophénolsulfonique ne se combine pas au phénol proprement dit, tandis que ce dernier peut s'unir à la plupart des autres dérivés diazoïques en donnant des corps oxyazoïques. G. DE B.

## REVUE DES BREVETS

### Brevets allemands.

28.217. — *Dépend du brevet 24317. — Préparation d'une base solide.* — Société par actions pour la fabrication de l'aniline,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 338.

à Berlin. — 20 juin 1883. — En faisant agir 3 molécules d'aldéhyde à la température ordinaire sur une dissolution de 2 molécules de chlorhydrate d'aniline, on n'obtient pas de chlorhydrate de quinaldine, mais bien une base ayant pour formule  $C^{18}H^{20}Az^2$ . Ce corps, soumis à la fusion seul ou en présence d'un chlorure métallique fournit du chlorhydrate de quinaldine.

28820. — *Préparation de matières colorantes brunes et rouges.* — M. L. PAUL à Elberfeld. — 13 décembre 1883. — On obtient les matières colorantes brunes, en combinant la diazobenzine ses homologues et dérivés sulfonés, aux dérivés monosulfonés de l' $\alpha$ - et de la  $\beta$ -naphtylamine. On opère en solution acidifiée par l'acide acétique. Les matières colorantes obtenues avec les dérivés diazoïques non sulfonés sont ensuite traitées par l'acide sulfurique. On obtient alors des acides di- et trisulfonés des corps  $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.Az=Az.C^{10}H^7.AzH^3$ . Ces produits, soumis à l'action de l'acide nitreux et de l'eau bouillante fournissent des matières colorantes rouges appartenant au type  $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.Az=AzC^{10}H^6.OH$ . Les matières colorantes brunes, transformées en dérivés diazoïques et associées aux phénols ou à leurs dérivés sulfonés fournissent des rouges violacés du type



29067. *Préparation de dérivés bisulfittiques solubles des couleurs azoïques.* — Ancienne maison MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-Mein. — 16 décembre 1883. — On fait digérer à froid ou à une température modérée les matières colorantes azoïques insolubles dans l'eau avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude. Par addition de sel marin, la matière colorante se précipite. Ces produits, traités par les alcalis et les nitrites ou soumis à l'action de l'eau bouillante, se décomposent en régénérant la matière primitive. Si on imprime sur tissu avec la solution bisulfittique, convenablement épaissie et qu'on vaporise, la matière colorante se trouve fixée solidement à la fibre.

28982. — *Procédé de solidification de pétrole et d'autres huiles.* — M. Léonard RORN, à Brooklyn (État de New-York.) — 2 juin 1883. — On dissout à chaud dans l'huile, 2 0/0 d'un acide gras; on ajoute 0.02 à 2 0/0 d'acide sulfurique, chlorhydrique, nitrique ou acétique et on traite le mélange par de l'eau alcaline qui provoque la coagulation; les impuretés qui gagent le fond

du verre sont séparées mécaniquement. Les huiles obtenues sont lavées à l'eau faiblement acide et fondues; elles se transforment en une masse solide ressemblant à de la paraffine que l'on peut directement employer pour l'éclairage. En ajoutant une plus grande quantité d'acide, la masse coagulée redevient liquide; on peut alors séparer les huiles mécaniquement.

290804. — *Préparation et séparation des acides  $\beta$ -naphthylamine-monosulfoniques et des matières colorantes azoïques qui en dérivent.* — M. DAHL et C<sup>ie</sup>, à Barmen. — 2 mars 1884. — L'acide  $\beta$ -naphthylamine-mono-sulfonique, décrit dans le brevet 20760 par la Fabrique badoise d'aniline et de soude n'est pas un corps unique; il renferme trois isomères qui se forment en quantités variables suivant le mode d'action. On les sépare de la manière suivante. Le sel de soude brut est soumis à l'ébullition avec 6 parties d'alcool à 90-95. Le sel insoluble, traité par le nitrite de soude et l'eau bouillante fournit l'acide  $\alpha$ -monosulfoné du  $\beta$ -naphtol de Baeyer. On évapore l'alcool, on ajoute un acide et on sature par le carbonate de baryum à l'ébullition. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, il se sépare le sel d'un acide identique au corps décrit par Brüner dans le brevet 22547. Il reste en dissolution un nouvel acide dont le sel de baryum est très soluble. Ce dernier se forme en quantité dominante lorsqu'on attaque la  $\beta$ -naphthylamine par 3-4 parties d'acide fumant à 10-20 0/0 de SO<sup>3</sup> et en ne dépassant pas 85°. En combinant le nouvel acide p.-naphthylamine-monosulfonique avec les dérivés sulfonés de l' $\alpha$  et du  $\beta$ -naphtol, on obtient des ponceaux plus ou moins violacés.

29123. — *Préparation d'hydro-dérivés alcooliques des oxy-méthyl-quinolines et de leurs éthers méthyliques et éthyliques.* — 8 juin 1883. — On commence par préparer de l'oxy-orthotoluquinoline et de l'oxyparatoluquinoline, soit en fondant des acides sulfonés correspondants avec la potasse, soit en décomposant par l'eau bouillante les dérivés diazoïques des amidotoluquinolines. En nitrant la méthylquinoline, en réduisant et en décomposant le dérivé diazoïque par l'eau, on arrive à l'oxyméthoxyquinoline.

Les oxyquinolines ainsi obtenues sont soumises à l'action des réducteurs et traitées ensuite par un éther simple; on peut effectuer la réaction d'une manière inverse.

28884. *Dépend du brevet 2096. — Perfectionnements apportés*

à la fabrication du violet de Paris sulfoconjugué. — Société anonyme des matières et produits chimiques de Saint-Denis. — 14 décembre 1883. — Le produit de sulfoconjugaison brut du violet de Paris est saturé par une base dont le sulfate est soluble et introduit dans le commerce sous forme de pâte. On évite par cette opération la décomposition qui résulte de l'évaporation du sel de chaux de la matière colorante.

28900. — *Préparation de dérivés hydrogénés et de substitution de la quinoléine renfermant les atomes substituants dans le noyau pyridique, en partant d'acide o.-nitrophényllactique ou d'orthophénylalanine.* — A. EINHORN, à Munich. — 16 mars 1883. — En réduisant l'acide o.-nitrophényllactique, ses homologues, ses produits de substitution et ses dérivés alcooliques, il y a élimination d'eau, et les dérivés orthoamidés formés en premier lieu se transforment en dérivés de la quinoléine. Par exemple, en réduisant par le sulfate ferreux et l'ammoniaque de l'acide o.-nitrophényllactique, on obtient de la dioxydihydroquinoléine  $C^9H^9AzO^3 + 2H = H^2O + C^9H^9AzO^2$ . Si on réduit d'une manière analogue l'o.-nitrophénylalanine et ses dérivés, non seulement il y a élimination d'eau, mais un groupe amidogène est remplacé par l'oxybenzoyle. L'o.-nitrophénylalanine fournit de la dioxydihydroquinoléine.

28901. — *Certificat d'addition au brevet 28065 du 19 janvier 1884. — Perfectionnements apportés au procédé pour la fabrication et l'emploi des matières colorantes qu'on obtient en faisant agir les métaux sur les acides nitrosonaphtol-sulfoniques.* — SANS et C<sup>ie</sup>, à Francfort-sur-Mein. — 16 mars 1884. — Les matières colorantes décrites dans le brevet principal se forment aussi directement sur la fibre lorsqu'on additionne le bain de teinture acide du sel métallique à employer et d'acide nitrosonaphtol-sulfonique. Il est également avantageux d'ajouter au bain de teinture du sel métallique, qui a été employé dans la fabrication de la matière colorante. Pour le vert de naphthol, le sel le plus convenable est le sulfate ferreux.

28769. — *Procédé pour la préparation du sulfate de soude et d'acide carbonique, en partant de sulfates acides.* — H. HERBERTS, à Barmen. — 5 février 1884. — Dans une chaudière munie d'un agitateur, on mélange intimement du carbonate de chaux avec une solution concentrée de bisulfate de soude. L'acide carbonique qui se dégage est purifié et emmagasiné par les méthodes

usuelles. La solution de sulfate de soude filtre sous la pression de l'acide carbonique dégagé.

28989. — *Préparation de nickel et de cobalt à l'état de métaux ductiles.* — Fabrique d'objets métalliques à Bendorf (Basse-Autriche). — 15 janvier 1884. — On réduit à une température modérée de l'oxyde de nickel ou de cobalt; on imprègne la masse d'une solution de manganate ou de permanganate de potasse ou de soude à 4 0/0; on dessèche et on fond au creuset. Les gaz carbonés sont rendus inoffensifs par le manganate, et on obtient un métal compact et malléable.

29025. — *Traitement de la pulpe provenant de la fabrication de l'amidon de pommes de terre pour obtenir de la dextrine, du sirop, de la glycose, etc.* — PAUL FLIESSBACH, à Kufow, près Zelasen. — 22 janvier 1884. — Pour détruire le ligneux de la pulpe, on l'abandonne à la fermentation dans des fosses à fond poreux; à la fin de la campagne, on extrait la masse encore humide, on l'expose à l'air et on l'abandonne de nouveau à la fermentation à l'état humide. L'amidon n'est pas attaqué, et le tout est traité après dessiccation par les méthodes usuelles.

28838. — *Préparation de produits du goudron et d'alcali en distillant les lessives provenant de la purification de mélasse avec du goudron de houille ou des huiles de goudron de houille.* — H. PROFFE, à Hildesheim. — 18 mars 1884. — Les lessives provenant de l'extraction du sucre des mélasses sont additionnées de tourbe concassée et de goudron ou d'huiles de goudron, de manière à obtenir un mélange homogène. Ce mélange est distillé dans des cornues en terre ou en fonte; à la fin de la distillation, on fait arriver de la vapeur. On obtient comme résidu un coke poreux qui, lessivé, fournit les sels alcalins. Si au lieu d'alcalis carbonatés on désire obtenir des alcalis caustiques, on ajoute avant de les lessiver de la chaux caustique.

29142. — *Préparation de chrysaniline et d'autres matières colorantes appartenant au groupe de la phénylacridine.* — EWER et PICK, à Berlin. — 1<sup>er</sup> avril 1884. — En faisant agir la p.-nitrodiphénylamine sur le chlorure de p.-nitrobenzoyle, on obtient la paranitrodiphénylamine-paranitrobenzoylique. On obtient ce même corps en nitrant la p.-nitrobenzoyl-diphénylamine. Par réduction, on obtient le dérivé amidé correspondant. Ce dernier, chauffé à 250-290° avec du chlorure de zinc et du chlorure d'aluminium, fournit de la chrysaniline (p.-amidophényl-p.-amido-

acridine). On obtient également cette dernière substance en chauffant avec du chlorure de zinc et du chlorure d'aluminium la p.-nitrobenzoyl-p.-nitrodiphénylamine, en réduisant et en oxydant la leucochrysaniline formée. On obtient des matières colorantes analogues en partant des dérivés nitrés de la benzoyldiphénylamine. Ces derniers se forment au moyen de chlorure de benzoyle et de ses dérivés nitrés. Toutefois on ne peut passer par le dérivé amidé en ce qui concerne la benzoyl ou nitrobenzoyl-o.-dinitrodiphénylamine; en effet, en réduisant les corps ainsi obtenus de la série *ortho*, on n'obtient pas de benzoylamidodiphénylamine, mais bien des bases exemptes d'oxygène, qui ne fournissent pas de matières colorantes lorsqu'on les chauffe avec du chlorure de zinc.

Les phénylacridines et leurs dérivés nitrés peuvent être également obtenus par condensation directe d'acide benzoïque ou nitrobenzoïque avec la diphénylamine et ses dérivés nitrés. Finalement, on obtient les phénylacridines *mono*-, *di*- et *trinitrées* en nitrant la phénylacridine. Par réduction, on obtient les amidophénylacridines correspondantes. D'après les procédés indiqués ci-dessus, on obtient des matières colorantes jaunes et orangées.

29153. — *Certificat d'addition au brevet 28757, du 13 octobre 1882.* — *Perfectionnements apportés au procédé de préparation de baryte et de strontiane.* — Hippolyte LEPLAY, à Paris. — 13 janvier 1884. — Les carbonates qu'il s'agit de caustifier sont moulés en tubes avec addition d'une certaine quantité de carbonate de potasse ou de potasse caustique. On les chauffe au rouge dans une cornue. La vapeur arrive par le haut, et les produits s'écoulent par une ouverture située au-dessous du fond percé de trous. L'addition de potasse a pour but de faciliter la fusion des hydrates formés.

29769. — *Préparation de tartre purifié.* — F. DIETRICH, à Munich. — 5 mars 1884. — La solution de tartre brut est précipitée à l'ébullition par de l'acide phosphorique. Le fer et l'alumine sont précipités; les eaux mères sont purifiées par addition de prussiate jaune.

29964. — *Régénération des acides provenant de la fabrication de la nitroglycérine au moyen d'air atmosphérique chauffé.* — W. PÆRSCH, à Bommeru, près Weryern (Westphalie). — 31 octobre 1883. — Les résidus acides s'écoulent du haut d'une tour remplie de fragments de poterie; en même temps un courant

d'air chauffé arrive à l'extrémité inférieure. Il entraîne et oxyde les vapeurs nitreuses à l'état d'acide nitrique; il s'écoule au bas de la tour de l'acide sulfurique pur.

29669. — *Préparation d'anhydrides d'acides organiques.* — Ancienne usine HOFMANN et SCHVELENZACK, à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 9 avril 1884. — Les sels anhydres des acides organiques, chauffés un peu au-dessus du point d'ébullition des anhydrides, sont soumis à l'action de l'oxychlorure de carbone. Il se forme le chlorure et l'anhydride de l'acide, qu'on sépare par la distillation fractionnée.

29771. — *Préparation d'iodoforme, de bromoforme et de chloroforme par l'électrolyse.* — Société par actions, anciennement E. SCHERING. — 7 mars 1884. — On électrolyse une dissolution alcoolique d'iodure de potassium en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers le liquide. En électrolysant le chlorure ou le bromure de potassium, l'acide carbonique est supprimé.

29846. — *Préparation d'acide chlorhydrique en décomposant le chlorure de calcium par la vapeur d'eau.* — Ernest SOLVAY, à Bruxelles. — 7 mai 1884. — On additionne le mélange de chlorure de calcium et de silicate d'une certaine quantité de résidus d'une opération précédente; on obtient ainsi une plus grande résistance à la chaleur. Comme silicate, on emploie de l'argile siliceuse ou de la terre d'infusoires.

29848. — *Désulfuration des résidus de soude Leblanc.* — H. GROUVEN, à Leipzig. — 30 mai 1884. — Les résidus sont malaxés avec 10 0/0 de sciure de bois et 10-20 0/0 d'eau chaude. La pâte obtenue est moulée en tubes de faibles diamètres, qu'on expose à l'action de l'air pendant quelques jours. On concasse grossièrement et on chauffe dans une cornue dans un courant de vapeur d'eau.

29960. — *Certificat d'addition au brevet 28318, du 14 février 1884.* — *Emploi de dérivés polychlorés ou polybromés du formiate de méthyle pour la préparation de matières colorantes violet-bleues.* — Société par actions pour la fabrication de l'aniline, à Berlin. — 21 mars 1884. — En faisant agir le chlore ou le brome sur le formiate de méthyle, on obtient des liquides bouillant au-dessus de 120°. Ces corps, en agissant sur la diméthylaniline, la méthyléthylaniline ou la diéthylaniline en présence de chlorure d'aluminium ou d'autres agents de condensation, fournissent des matières colorantes d'un violet à nuance bleue.

**29819.** — *Certificat d'addition au brevet 24317, du 19 août 1882.* — *Préparation d'acides quinaldine-monosulfoniques.* — Société par actions, anciennement E. SCHERING, à Berlin. — 2 octobre 1883. — Les acides quinaldine-monosulfoniques, qui servent à la préparation des oxyquinaldines, sont préparés d'après deux méthodes différentes.

I. On traite la quinaldine par un excès d'acide sulfurique fumant ou de chlorhydrine sulfurique à 100-150°. A une température peu élevée, il se forme surtout les dérivés *ortho* et *para*; à 150°, l'isomère  $\beta$  est le produit principal de la réaction. On sépare les isomères par l'eau. Le dérivé *para* est le plus soluble; vient ensuite l'*ortho*, et finalement le  $\beta$ , qui est peu soluble.

II. On chauffe 150 parties d'acide sulfurique et 120 parties de paraldéhyde avec 150 parties d'acide chlorhydrique brut. On évapore pour chasser l'acide chlorhydrique; on reprend par l'eau chaude. L'acide p.-quinaldine-sulfonique est purifié en passant par le sel de calcium ou de sodium. On peut remplacer l'acide chlorhydrique par d'autres agents déshydratants. La paraldéhyde peut être remplacée par l'aldéhyde ordinaire, l'acétal, l'aldol ou l'acide lactique.

**29939.** — *Préparation d'acide salicylique et de ses homologues.* — R. SCHMITT, à Dresde. — 24 juin 1884. — On traite le phénol sodé à la température ordinaire par l'acide carbonique sec et on chauffe le corps obtenu en autoclave pendant quelques heures à 120-140°. Il se transforme en salicylate de soude. On peut encore introduire le phénol sodé dans l'autoclave, y faire arriver en refroidissant de l'acide carbonique solide ou liquide et chauffer ensuite à 120-140° pour opérer la transformation en salicylate.

**29890.** — *Emploi de phosphate neutre de chaux pour purifier et décolorer des liquides.* — E.-A. SCHOTT à Kreiensen. — 3 mai 1884. — Le phosphate neutre de chaux soumis à l'ébullition avec l'eau donne un sel acide et décolore les matières organiques, par exemple: les matières colorantes du lin et les jus sucrés. Pour décolorer les jus sucrés, on ajoute encore de la tourbe pulvérisée.

**26938.** — *Préparation d'acides  $\beta$ -naphtol-sulfoniques en partant d'éther  $\beta$ -dinaphtylique.* — Ancienne maison BRÖNNER à Francfort-sur-Mein. — 21 juillet 1883. — L'éther  $\beta$ -dinaphtylique, produit secondaire de la fabrication du  $\beta$ -naphtol, traité par des



agents de sulfoconjugaison se transforme en dérivés sulfonés du  $\beta$ -naphтол.

27032. — *Préparation de diamidobenzhydrols tétralkylés et leur transformation en leucobase de la série de la rosaniline, par condensation avec des amines aromatiques.* — Fabrique badoise d'aniline et de soude à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 23 octobre 1883. — Une benzo-phénone-amidée, par exemple : de la tétraméthyldiamidobenzophénone, est réduite en dissolution dans l'alcool amylique par le zinc en poudre et la potasse à 120 ou 130°. On évapore l'alcool amylique et on soumet le résidu résineux dissous dans l'acide chlorhydrique, à une précipitation fractionnée. Il se sépare d'abord de la base acétonique inattaquée ; lorsque la liqueur est devenue d'un bleu pur, elle ne renferme que le benzhydrol. Ce dernier corps en dissolution chlorhydrique, est chauffé au bain-marie avec du chlorhydrate d'aniline. Lorsque la réaction est achevée, on rend le liquide alcalin, on distille l'excès d'aniline, on filtre et on soumet la leucobase obtenue à l'oxydation. On obtient ainsi un violet tirant sur le rouge. On peut en modifier la nuance en remplaçant l'aniline par d'autres bases aromatiques.

26182. — *Préparation de l'aluminium.* — H. MIEWERTH, à Hanovre. — 25 janvier 1883. — On fond un mélange de siliciure de fer et de fluorure d'aluminium en quantités équimoléculaires ; il se forme du fluorure de silicium qui se volatilise, et un alliage de fer et d'aluminium. Ce dernier est fondu avec du cuivre qui enlève l'aluminium ; on peut séparer nettement les deux couches de fer et de bronze d'aluminium. On peut remplacer le fluorure par le chlorure d'aluminium. En employant du silicium pur et du fluorure ou du chlorure d'aluminium on obtient l'aluminium sans alliage.

26499. — *Décoloration des jus sucrés par l'hydrogène naissant.* — Dominique CUSPO, à Gand (Belgique). — 21 juin 1883. — Dans une chaudière cylindrique horizontale, munie de deux agitateurs tournant en sens inverse, on introduit le sirop à décolorer, de l'acide sulfurique étendu et du zinc en poudre. Pour opérer le mélange d'une manière complète, les agitateurs sont munis de brosses qui frottent contre les parois de la chaudière. Le jus décoloré, est traité par le sulfure de baryum en léger excès ; il se précipite du sulfate de baryum et du sulfure de zinc. La décolora-

tion de la glucose s'effectue d'une manière analogue en remplaçant le zinc par la tournure de fer.

26884. — *Préparation de prussiates en partant des masses de purification des usines à gaz ou d'autres corps renfermant des prussiates.* — H. KUHEIM et H. ZIMMERMANN, à Berlin et Wesseling (près Cologne). — 6 juillet 1883. — Les masses en question, d'où on a déjà extrait le soufre et les sels ammoniacaux solubles, sont mélangées intimement à de la chaux vive en poudre à l'aide d'appareils appropriés. On chauffe ce mélange dans un appareil fermé à une température de 40-100°. Il se dégage de l'ammoniaque : on épuise par l'eau ; on obtient ainsi une dissolution de ferrocyanure de calcium avec laquelle on peut préparer du bleu de Prusse. Pour la transformer en prussiate de potasse, on évapore et on ajoute la quantité de chlorure de potassium qui est nécessaire pour former un prussiate double de potassium et de calcium ; le sel peu soluble se dépose, en le faisant bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse on le transforme en prussiate neutre. On peut encore épuiser directement la masse ; on obtient une solution ammoniacale de ferrocyanure de calcium que l'on neutralise et qu'on soumet à l'ébullition ; il se dépose un ferrocyanure double de calcium et d'ammonium qui est peu soluble ; ce corps, chauffé en un vase clos avec de la chaux, fournit de l'ammoniaque et du ferrocyanure de calcium pur, qui peut être utilisé comme ci-dessus.

26803. — *Purification des jus sucrés, des sirops et mélasses au moyen d'hydrate d'aluminium liquide.* — Ivan GANS, à Hambourg. — 15 août 1883. — Dans un appareil à osmose on soumet à la dialyse une dissolution d'alumine fraîchement précipitée dans le sulfate d'aluminium ; on empêche la coagulation par l'addition de 1/100000 d'acide tartrique. Les jus sucrés sont additionnés à froid avec 1-10 0/0 d'hydrate liquide à 0.5 0/0. L'alumine s'unit aux impuretés qui se déposent à l'état de laques, on les sépare par filtration.

27274. — *Utilisation des eaux d'aniline.* — Fr. GRASSLER, à Canstatt. — 4 septembre 1883. — Les eaux d'aniline sont additionnées de chlorure de chaux ou de bichromate de potasse jusqu'à cessation de la formation de précipité de couleur foncée. On filtre et on chauffe le produit avec de l'aniline ou du chlorhydrate d'aniline à 180°. On peut encore additionner les eaux de nitrite de soude jusqu'à léger excès (couleur bleue du p

ioduré); on ajoute alors du  $\beta$ -naphтол, un phénol ou un naphтол monosulfoné. Le corps azoïque ainsi obtenu, fournit par sulfoconjugaision, des orangés de qualité inférieure.

27346. — *Préparation d'acides amido-naphtaline-disulfoniques et de couleurs azoïques qui en dérivent.* — L. FREUND, à Saint-Louis. — 24 février 1883. — On soumet les acides naphtaline-disulfoniques à une nitration et à une réduction successives. Les acides amido-naphtaline-disulfoniques ainsi obtenus, combinés aux phénols, fournissent des corps azoïques. On peut également les transformer en naphтоls disulfonés par l'acide nitreux et l'eau bouillante.

27378. — *Addition au brevet 22547. — Transformation des acides  $\beta$ -naphтол mono-sulfoniques et polysulfoniques en dérivés correspondants de la  $\beta$ -naphtylamine.* — Louis LANDSHOFF, à Berlin. — 23 janvier 1883. — On chauffe pendant 12 heures à 200-250° sous la pression atmosphérique les sels alcalins des naphтоls sulfonés dans un courant de gaz ammoniac.

27159. — *Préparation de strontiane caustique et de carbonate de strontium.* — C.-F. CLAUS, à Londres. — 31 août 1883. — On obtient la strontiane d'après les procédés suivants.

Décomposition du chlorure ou du sulfure de strontium par l'hydrate de baryum.

Action du sulfure de baryum sur le sulfure de strontium.

Action du sulfure de sodium sur le sulfure de strontium. Le sulfhydrate de sodium obtenu est régénéré à l'état de sulfure au moyen de charbon à la température du rouge, etc.

Le carbonate de strontium peut être obtenu en précipitant le sulfhydrate par l'eau des usines à gaz.

26633. — *Préparation du carbonate ou du bicarbonate d'ammonium au moyen de liqueurs ammoniacales.* — P. SEIDLER à Elberfeld. — 9 août 1883. — Le liquide ammoniacal qui a déjà servi comme réfrigérant est conduit dans une tour remplie de fragments de carbonate de magnésium ou de calcium où l'on fait passer de la vapeur. Le carbonate d'ammonium est entraîné par la vapeur d'eau; les eaux de condensation fournissent du bicarbonate au moyen d'un courant de gaz acide carbonique.

27316. — *Procédé de blanchiment de l'ozokérite. Préparation d'un succédané de la cire avec ce produit.* — Charles ØRTVELHIM. — 22 juillet 1883. — On fond l'ozokérite dans l'eau à une température de 65 à 75°; on l'introduit dans une cornue qu'on chauffe

directement et dans laquelle on dirige un courant de vapeur d'eau surchauffée. On ajoute pendant cette opération 5-15 0/0 de fleur de soufre tamisée. Le soufre se transforme presque entièrement en produits gazeux qui blanchissent l'ozokérite ; cette dernière est entraînée à l'état incolore par le courant de vapeur d'eau. Le soufre agit d'une manière analogue, si on le fond simplement avec l'ozokérite sans distiller. Pour enlever à l'ozokérite distillée les produits fusibles, on la soumet à une pression à chaud ou bien on l'épuise à l'état divisé par l'eau chaude ou l'alcool amylique froid.

Le produit est soumis à la fusion, additionné de 20 0/0 d'alcool amylique et pressé après refroidissement. Finalement, il est décoloré par le noir animal. Pour faciliter ces opérations, on additionne l'ozokérite avant la distillation de 25 à 40 0/0 de résidus du pétrole ou d'huile de naphte. L'ozokérite ainsi purifiée peut remplacer la cire.

27325. — *Emploi du bicarbonate de soude pour transformer en sesquicarbonates les alcalis libres ou carbonates contenus dans les savons.* — W. RÖDIGER, à Magdebourg. — 19 septembre 1883. — La soude caustique libre ou carbonatée contenue dans les savons attaque l'épiderme ; pour éviter cette action on additionne les savons de la quantité de bicarbonate de soude nécessaire pour former le sel double  $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{NaHCO}^3$  qui est sans action caustique. Cette addition doit être faite à une température à laquelle le bicarbonate ne subit pas de dissociation.

27271. — *Préparation d'acides dinitro-phénol-para- et ortho-sulfoniques.* — Usine BAEYER et KEGEL, à Lindenau-Leipzig. — 8 juin 1883. — On traite l'ortho- ou le para-phénol-sulfonate potassique par des agents de nitration jusqu'à la formation du dérivé dinitré. Les sels de ce dernier sont des matières colorantes qui teignent sur bain acide en un jaune intense.

27275. — *Préparation de matières colorantes vert bleuâtre, constituées par les dérivés chlorés ou bromés du vert à l'essence ou du vert de diéthylaniline.* — DISSLER et C<sup>ie</sup>, à Griessheim-sur-Mein. — 15 septembre 1883. — On additionne une dissolution d'oxalate de tétraméthylhamiotriphénylcarbinol (vert à l'essence) d'acide acétique et de chlorure de chaux. On filtre et on précipite par l'ammoniaque ; on redissout la base dans l'acide chlorhydrique et on précipite la matière colorante par le sel marin.,.

Dans la préparation de ce produit, on peut remplacer le sel marin par une dissolution de brome dans la soude caustique.

27277. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des matières colorantes d'après la réaction de Lauth en utilisant le procédé indiqué dans le brevet 1886.* — 25 octobre 1883. — Dans une chaudière autoclave doublée en plomb, munie d'un agitateur, on introduit 50 K. de para-phénylène-diamine dissoute dans 1200 K. acide sulfurique à 25° Bé. On fait arriver dans la liqueur 40 K. d'hydrogène sulfuré liquéfié, contenu dans un récipient en fer forgé. On ajoute ensuite en refroidissant du sulfate ferrique à 20 0/0 jusqu'à ce qu'il y ait dans l'autoclave un vide de 200 mill. On obtient une liqueur verte, qui renferme du soufre et du sulfate ferreux en suspension. On verse dans 2,000 litres d'eau; la liqueur prend une couleur violette; on filtre et on précipite le violet bleu (violet-Lauth) qui a pris naissance par le sel et le chlorure de zinc.

27785. — *Préparation de matières colorantes jaunes basiques, par l'action de l'ammoniaque ou des amines sur la quinophthalone, ses homologues, et les produits de substitution.* — Anciennes usines Meister Lucius et Bruning, à Höchst-sur-Mein. — 20 novembre 1883. — En faisant agir l'anhydride phtalique sur la quinaldine, on obtient de la *quinophthalone*  $C^{18}H^{11}AzO^3$ . Cette dernière chauffée pendant 40 heures à 200° avec de l'ammoniaque alcoolique, fournit un corps  $C^{18}H^{12}Az^2O$  (quinophthaline) dont les sels sont solubles et de couleur jaune. Les solutions ont une fluorescence verte. On peut remplacer l'ammoniaque par la méthylamine.

27979. — *Addition au brevet 25136 du 2 mars 1883.* — *Perfectionnements apportés au procédé pour la préparation de l'isatine et des isatines substituées.* — Ancienne usine BAEYER et C<sup>ie</sup>, à Elberfeld. — 22 décembre 1883. — On remplace l'acide dichloracétique par les sels alcalins ou les éthers. La réaction sur les amines aromatiques est effectuée en solution et par pression. Le produit obtenu est soumis à l'oxydation à l'air. L'imésatine se sépare à l'état cristallisé et est transformée ultérieurement en isatine.

---

Le gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 AVRIL 1885.

*Présidence de M. DE CLERMONT, vice-président.*

Est nommé membre résidant : M. SCHOUWALOFF, 279, rue Saint-Honoré. Sont présentés pour devenir membre résidant M. LODIN, ingénieur des mines, 42, rue de Grenelle, par MM. MALLARD et LE CHATELIER; et membres non résidants : M. LINOSSIER, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon, par MM. HANRIOT et ŒCHSNER, et M. FRENCH SMITH P. O. Box, 3126, à Boston, par MM. GREENE et ŒCHSNER.

M. ŒCHSNER signale parmi les ouvrages envoyés à la société : une thèse de M. Istrati sur les éthylbenzines chlorées ; un traité de minéralogie par M. R. JAGNAUX ; un traité sur les manipulations de chimie par M. MERMET, une brochure de M. DE WROBLEWSKI, intitulé : « Comment l'air a été liquéfié. »

M. ŒCHSNER lit son rapport sur la séance générale du 9 avril dernier. Conformément aux conclusions de ce rapport, des remerciements unanimes sont votés au directeur, aux professeurs, aux préparateurs et au conservateur des collections du Conservatoire des arts et métiers. M. ŒCHSNER annonce qu'une séance du même genre aura lieu toutes les années pendant la semaine de Pâques. Les personnes qui désireraient exposer des produits ou des appareils pourront donc dès cette année prendre leurs mesures à cet effet.

M. VILLIERS a retiré de petites quantités d'alcaloïdes des organes de personnes atteintes de rougeole et de diphtérie ; il décrit les réactions de ces alcaloïdes.

M. GAUTIER rappelle ses travaux et ceux de M. POUCHET sur les alcaloïdes pathologiques et physiologiques. S'il n'a pas encore abordé l'étude spéciale des alcaloïdes pathologiques proprement dits, c'est qu'il a d'abord recherché les alcaloïdes se produisant dans la vie normale. Il a donné à ceux-ci le nom de leucomaïnes ; il en a déjà entretenu la Société et publiera prochainement

l'ensemble de ses résultats. M. GAUTIER rappelle que M. le professeur BOUCHARD à déjà constaté la présence de notables quantités d'alcaloïdes dans les urines des typhoïques; il en a rencontré en beaucoup moins grandes quantités dans les urines normales. M. GAUTIER a vérifié ce dernier fait.

M. VILLIERS n'a jamais rencontré d'alcaloïdes dans les urines normales; il pense que ceux que l'on a trouvés provenaient d'urines pathologiques mélangées.

M. GAUTIER, tant en son nom qu'au nom de M. MOURGUES, annonce qu'il a pu retirer une faible quantité d'alcaloïdes de l'huile de foie de morue. Les chloroplatinates de ces alcaloïdes sont facilement réductibles; il est donc probable que l'on a affaire à des bases hydropyridiques.

M. L. ROUX décrit la préparation et les propriétés d'une hexabromonaphtaline.

M. ECHSNER a étudié avec M. le D<sup>r</sup> PINET l'action physiologique de la pipéridine de synthèse.

M. SILVA fait observer que son procédé permet de doser les métaux dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### Sur la formation des alcaloïdes dans les maladies;

par M. A. VILLIERS.

I. — J'ai retiré, par la méthode de Stas, un alcaloïde des organes de deux enfants morts de broncho-pneumonie consécutive de la rougeole (1).

Cet alcaloïde est liquide et volatil, et possède une odeur piquante qui excite l'éternuement; la saveur est peu marquée; mais une goutte de sa solution placée sur la langue détermine bientôt une sensation caustique et un picotement qui dure assez longtemps.

Il n'a pas de réaction sensible sur le tournesol, et les bicarbonates alcalins le mettent facilement en liberté. L'éther l'enlève assez facilement à ses solutions aqueuses.

(1) Ces enfants étaient âgés l'un de trois ans, l'autre de dix-huit mois, ils avaient été traités seulement par le rhum et aucun alcaloïde n'avait été administré pendant la maladie. L'autopsie a été faite 24 heures après la mort.

Je remercie M. Cadet de Gassicourt de l'obligeance qu'il a mise à me faciliter ces recherches.

L'*iodure de mercure et de potassium* précipite en blanc ses solutions et celles de ses sels.

L'*iodure de potassium ioduré* les précipite aussi, mais cette réaction est un peu moins sensible que la précédente.

L'*eau bromée* donne un précipité blanc jaunâtre; cette réaction est très sensible et se produit dans les solutions très diluées que les deux réactifs précédents ne précipitent plus.

Le *bichlorure de mercure* donne un précipité blanc.

Le *chlorure d'or* forme un chloraurate blanc jaunâtre qui se forme lentement et qui se dissout à chaud sans réduction.

Tous ces précipités sont amorphes. Le *chlorure de platine*, le *bichromate de potasse*, le *tannin*, l'*acide pierique*, ne donnent pas de précipité.

Le *ferricyanure* n'est réduit que lentement. L'*acide sulfurique* le colore en brun rouge.

Il se forme un chlorhydrate très nettement cristallisé sous la forme de prismes blancs opaques non déliquescents.

II. — Cet alcaloïde se trouve dans le poumon; on le trouve aussi, en proportion au moins aussi grande, dans le foie, qui du reste subit généralement dans cette maladie la dégénérescence graisseuse; cette dégénérescence était très marquée dans les deux cas que j'ai étudiés; le foie était aussi congestionné. Ces lésions peuvent être attribuées peut-être à l'action de l'alcaloïde absorbé par cet organe. Enfin sa présence peut être constatée nettement dans les reins (1.)

III. — Cet alcaloïde présente des différences fort sensibles avec celui que j'ai retiré des organes des cholériques (voir *Bull. de la Soc. Chim.*, t. 43, p. 98).

Il en diffère par son odeur, sa saveur, sa faible alcalinité, les propriétés de son chlorhydrate, et par quelques-unes de ses réactions. Ses propriétés physiologiques et son mode de localisation sont aussi différents.

Voilà donc deux alcaloïdes distincts formés pendant deux maladies, le choléra et la rougeole. Ces alcaloïdes sont-ils seulement des produits secondaires qui s'élimineraient à mesure qu'il se produisent dans l'organisme, ou produisent-ils un empoisonnement véritable? De nouvelles recherches sont nécessaires pour

(1) La petite quantité que j'ai obtenue m'empêche de décrire aujourd'hui son action physiologique, dont je n'ai pu que commencer l'étude. Je l'indiquerai ultérieurement.



décider entre ces deux hypothèses. Mais l'étude des lésions observées dans les organes des sujets morts de la rougeole, ou plutôt de la broncho-pneumonie qui en est la terminaison, me porte à adopter la seconde. Ces lésions assez graves, il est vrai, dans le foie dans lequel l'alcaloïde se localise, de sorte que pour cet organe elles peuvent être attribuées à l'action propre de ce dernier, sont dans certains cas assez légères dans le poumon dont elles n'intéressent quelquefois qu'une faible partie et paraissent insuffisantes pour expliquer la mort.

IV. — J'ai retiré des organes (foie, poumons, reins) d'un enfant de 2 ans mort de diphtérie (1) un alcaloïde présentant les mêmes propriétés et les mêmes réactions que celui que j'ai retiré des organes des enfants morts de la rougeole. Je pense jusqu'à nouvel ordre, que ces deux alcaloïdes sont identiques. Du reste l'autopsie a montré que cet enfant était aussi atteint de broncho-pneumonie ; le foie avait subi la dégénérescence graisseuse ; l'alcaloïde se localise encore dans cet organe.

Je donnerai ultérieurement les résultats relatifs à la fièvre typhoïde.

#### Sur l'eau oxygénée ; par M. HANRIOT.

Les propriétés que Thénard a indiquées pour l'eau oxygénée concentrée ne s'appliquent plus à l'eau oxygénée étendue qui est infiniment plus stable. Je consignerai ici les propriétés que j'ai trouvées à cette solution, et qui diffèrent de celles qu'on lui attribue généralement.

*Action de la chaleur.* — Lorsque l'on chauffe dans un appareil distillatoire de l'eau oxygénée étendue, une faible partie distille avec l'eau, tandis que la majeure partie se concentre dans la cornue ; et la décomposition est nulle tant que la concentration ne dépasse pas 12 volumes, c'est-à-dire que l'on reproduit l'eau primitive en mélangeant le résidu au liquide distillé.

La décomposition commence vers 12 volumes ; elle est encore très faible, mais augmente rapidement avec la concentration, ainsi que le montrent les nombres suivants :

100 grammes d'eau oxygénée à 15 volumes évaporés au bain-marie dans une capsule de verre m'ont fourni 20 grammes d'eau à 58 volumes et 9 grammes d'eau à 72 volumes. J'aurais dû obte-

(1) Soumis pendant la maladie au même traitement que les précédents.

nir 25 grammes dans le premier cas, 20 grammes dans le deuxième, si je n'avais eu des pertes pendant la concentration.

Il arrive rapidement un moment où l'eau oxygénée se décompose tumultueusement, et redescend à un titre notablement inférieur. Il ne faut donc pas pousser trop loin ce mode de concentration.

La décomposition dépendant principalement de l'élévation de la température, on arrive à une limite beaucoup plus élevée, en faisant la distillation dans le vide. La décomposition est alors sensiblement nulle jusqu'à concentration de 200 volumes environ si l'eau oxygénée est parfaitement pure. On peut s'en assurer en interrompant pendant la distillation la communication avec la trompe : le manomètre ne baisse pas sensiblement. Du reste, les soubresauts qui se produisent pendant la distillation sont la meilleure preuve de l'absence de tout dégagement gazeux.

J'ai pu obtenir ainsi de l'eau oxygénée à 267 volumes; mais on ne peut habituellement dépasser 200 volumes; et, quand on atteint la limite de décomposition, celle-ci continue même si l'on refroidit à 0°, ou que l'on étende d'eau la liqueur.

En même temps que l'eau oxygénée se concentre dans la corne, il en distille une petite quantité qui s'accroît rapidement avec la concentration. Ainsi par distillation de l'eau à

|                                                              |   |    |
|--------------------------------------------------------------|---|----|
| 45 <sup>vol</sup> l'eau distillée marque 0 <sup>vol</sup> ,5 |   |    |
| 110                                                          | — | 10 |
| 130                                                          | — | 18 |

le tout sous une pression de 2 à 3 centimètres de mercure.

La distillation offre donc un moyen de préparer de l'eau oxygénée parfaitement pure, et voici le procédé qui m'a fourni les meilleurs résultats.

*Préparation.* — L'eau oxygénée du commerce (10 à 12 vol. environ), préparée par l'action de l'acide fluorhydrique sur le bioxyde de baryum, renferme souvent de petites quantités de fer. On la sature par l'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline, on filtre et on précipite l'excès de baryte par l'acide sulfurique. Le liquide est alors introduit dans un ballon surmonté d'un déflegmateur pour perdre moins d'eau oxygénée à la distillation, et distillé dans le vide jusqu'à ce que le liquide du ballon marque 50 volumes environ. On retire alors le déflegmateur, et on continue la distillation dans le vide de façon à recueillir environ la

moitié du liquide. On ajoute alors de l'eau au résidu et on continue la distillation.

L'eau oxygénée que l'on recueille ainsi marque 6 à 8 volumes environ. Elle est à son tour concentrée par distillation dans le vide avec un déflegmateur. 12 kilogrammes d'eau à 17 volumes m'ont fourni ainsi 570 grammes d'eau à 180 volumes.

*Action du froid.* — Lorsque l'on soumet à l'action d'un mélange réfrigérant une eau oxygénée peu concentrée, elle gèle très facilement, et les cristaux sont formés de glace contenant une certaine quantité d'eau oxygénée interposée. Lorsque l'on laisse fondre ces cristaux, l'eau oxygénée s'en va avec les premières parties qui fondent, ainsi que le montrent les nombres suivants :

10<sup>lit</sup> 650 d'eau à 13 volumes ont été congelés. Par décantation on a séparé

|     |                                         |                      |
|-----|-----------------------------------------|----------------------|
|     | 4 <sup>lit</sup> 200 à . . . . .        | 19 <sup>vol</sup> ,5 |
| Les | 180 premiers centimètres cubes égouttés |                      |
|     | marquaient . . . . .                    | 25 ,74               |
|     | 650 suivants . . . . .                  | 23 ,08               |
|     | 1.250 . . . . .                         | 14 ,62               |
|     | 2.650 . . . . .                         | 3 ,93                |
|     | le reste . . . . .                      | 1 ,06                |

On obtiendrait une séparation beaucoup plus nette de l'eau et de l'eau oxygénée, en essorant les cristaux. N'ayant pas d'essoreuse à ma disposition, j'ai eu de bons résultats du lavage méthodique des cristaux avec des eaux moins concentrées provenant d'opérations antérieures.

On peut ainsi, par congélations successives, concentrer fortement l'eau oxygénée ; mais, lorsque l'on est arrivé aux environs de 70 volumes, elle ne se prend plus dans un mélange de glace et de sel. Sous l'influence du froid intense produit par le chlorure de méthyle, la liqueur se prend en une sorte de gelée formée de petits cristaux imprégnés de liquide, et, en les mettant égoutter, on obtient une eau oxygénée plus concentrée (j'ai été ainsi jusqu'à 137 vol.). Quant aux cristaux, ils fondent à une température de  $-15^{\circ}$  qui m'a paru constante quelle que fût la concentration de l'eau oxygénée qui s'écoule. C'est probablement un hydrate d'eau oxygénée ; cependant l'eau qui provient de leur fusion n'a pas une composition constante, à cause de la difficulté de séparer l'eau mère interposée.

Lorsque l'on fait geler de l'eau oxygénée étendue dans un mé-

lange de glace et de sel, et que l'on laisse fondre les cristaux, les premières eaux qui s'écoulent sont plus concentrées que l'eau que l'on a décantée. Ce fait singulier viendrait encore à l'appui de la formation d'un hydrate défini, d'autant plus qu'il ne se produit plus avec des eaux oxygénées dépassant 70 volumes.

*Propriétés.* — L'eau oxygénée présente une odeur qui se rapproche de celle de l'acide azotique. Cette odeur est très faible à froid, facilement perceptible quand on l'évapore à 100°.

Elle est acide au papier de tournesol. Je me suis assuré directement que cette acidité n'était pas due à de petites quantités d'acide entraînées à la distillation. L'eau oxygénée à 20 volumes est additionnée d'eau de baryte, puis distillée. Le liquide qui passe est nettement acide, tandis que celui qui reste dans le ballon est alcalin. Ceci permet de concevoir pourquoi Thénard recommandait d'ajouter un excès d'acide sulfurique pour donner de la stabilité à l'eau oxygénée. C'est que l'eau, neutre au papier, renferme en réalité un excès d'alcali qui la décompose rapidement.

L'eau oxygénée conduit mieux l'électricité que l'eau pure. Aussi peut-on l'électrolyser sans addition préalable d'acide. Elle fournit alors des gaz dont la proportion et la composition varie avec la concentration de l'eau oxygénée employée. Au pôle positif, on obtient uniquement de l'oxygène. Au pôle négatif, on obtient un mélange en proportions variables d'oxygène et d'hydrogène, l'oxygène étant dû à l'action de l'électrode de platine sur l'eau oxygénée. La quantité d'hydrogène qui se dégage ne représentait dans certaines expériences que  $\frac{1}{30}$  de l'oxygène dégagé au pôle positif, ou que  $\frac{1}{28}$  en admettant une décomposition égale provoquée par les deux électrodes. Cette quantité est trop faible pour provenir d'une décomposition régulière de l'eau oxygénée, et je crois que l'on peut admettre qu'elle provient de la décomposition d'une petite quantité d'eau grâce à l'eau oxygénée qui la rend conductrice. Alors l'eau oxygénée se décomposerait en eau et oxygène.

Une autre hypothèse se présenterait, à savoir que l'eau oxygénée se décompose en réalité en volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène, mais que la majeure partie de l'hydrogène réduit au pôle négatif une nouvelle quantité d'eau oxygénée. Cette hypothèse tombe devant ce fait que si l'on acidule l'eau oxygénée par l'acide sulfurique, on obtient au pôle négatif un dégagement

d'hydrogène abondant, dû à la décomposition de l'eau, sans que cet hydrogène réduise l'eau oxygénée.

J'ai étudié l'action de l'eau oxygénée sur un assez grand nombre de substances organiques, principalement sur les corps non saturés, et jamais elle ne m'a paru se comporter comme du dihydroxyle, bien que Carius dise avoir obtenu ainsi l'amyglycol par addition directe d'eau oxygénée à l'amyène. C'est ainsi que j'ai fait réagir successivement l'eau oxygénée, soit seule, soit mélangée d'acide sulfurique sur l'éthylène, sans pouvoir constater d'absorption. Il en a été de même pour l'alcool allylique et de l'acide crotonique avec lesquels je n'ai pu obtenir de composé d'addition.

C'est dans la série aromatique que le rôle oxydant de l'eau oxygénée m'a paru le plus net. La benzine donne facilement du phénol lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau oxygénée étendue et de l'acide sulfurique (Le phénol a été caractérisé par sa transformation en tribromophénol et en acide picrique). Le phénol, à son tour, donne de la pyrocatechine (f. 107°) et un corps que je crois être du pyrogallol. Il ne m'a point été possible de l'isoler à l'état de pureté, mais l'identité des réactions (sulfate ferreux, chlorure ferrique, potasse) rend la chose fort probable.

Lorsque l'on dissout un peu de benzine dans l'acide sulfurique et que l'on ajoute une goutte d'eau oxygénée, on obtient une coloration bleue, passant au vert puis au brun.

Cette réaction n'est pas due au thiophène que pourrait contenir la benzine, car je l'ai obtenue avec la benzine provenant du benzoate de calcium. L'éthylbenzine, les xylènes, le durol, ne la donnent pas. Le toluène la donne faiblement, mais il se peut que celui que j'ai eu à ma disposition contint encore un peu de benzine.

Le toluène donne dans les mêmes conditions des corps phénoliques, sans que j'ai pu déceler trace d'acide benzoïque.

Les réactions précédentes ne se passent point, si on remplace l'acide sulfurique par un autre acide. Il est probable qu'il se forme d'abord de l'acide persulfurique qui réagit sur le carbure en donnant un dérivé sulfurique qui se dédouble sous l'influence de l'eau et de la chaleur en acide sulfurique et en phénol. En tous cas l'action oxygénée permet de passer d'un carbure à son phénol sans oxyder les chaînes latérales.

J'ai encore étudié l'action de l'eau oxygénée sur la strychnine.

Elle m'a fourni l'acide strychnique que j'avais déjà obtenu au moyen du permanganate et une base qui fera l'objet d'une note spéciale.

L'eau oxygénée réduit à froid la liqueur de Fehling ; le précipité d'oxydure disparaît rapidement, réoxydé par l'oxygène qui se dégage. Il devient cependant persistant quand on ajoute un excès d'eau oxygénée.

*Dosage.* — Les méthodes de dosage de l'eau oxygénée sont au nombre de deux : l'une, directe, en déterminant le volume d'oxygène dégagé par sa décomposition ; l'autre, indirecte, au moyen de liqueurs titrées, cette dernière étant la plus sensible.

Thénard employait le dosage direct, en décomposant l'eau oxygénée, soit par la chaleur, soit par le bioxyde de manganèse.

La décomposition par la chaleur doit être absolument rejetée ; j'ai montré plus haut que l'eau oxygénée étendue résiste à l'action de la chaleur. Pour évaluer directement l'erreur que l'on peut commettre, j'ai fait bouillir dans un petit ballon en communication avec une cloche graduée renversée sur l'eau, 10 centimètres cubes d'eau oxygénée à 8 volumes. Voici les quantités d'oxygène obtenues avec les temps d'ébullition en regard.

| Temps.                     | 2 <sup>m</sup> | 4 <sup>m</sup> | 6 <sup>m</sup> | 8 <sup>m</sup> | Théorie. |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| 1 <sup>re</sup> expérience | 4              | 12,5           | 27             | 34             |          |
| 2 <sup>e</sup> expérience  | 4              | 9              | 21             | 32             | 40       |

Au bout de 8 minutes, le ballon était complètement à sec dans les deux expériences. On voit du reste que la décomposition ne se produit que lorsque le liquide a été concentré par la distillation, et on aurait commis de singulières erreurs, si l'on s'était arrêté avant d'avoir chassé complètement le liquide.

La décomposition par le peroxyde de manganèse n'est pas non plus totale, l'eau oxygénée que l'on a laissée au contact avec lui réduisant encore le permanganate. On peut évaluer à 0<sup>vol</sup>,6 la quantité qui échappe après un quart d'heure de contact. Au bout d'un mois, j'ai encore trouvé une petite quantité d'eau oxygénée.

Je signale en terminant un dispositif très commode dont je me suis servi pour le dosage de l'eau oxygénée en volume. J'employais l'uréomètre de M. de Thierry, dont l'entonnoir à robinet était remplacé par une petite burette graduée. On introduit du bioxyde de manganèse dans le ballon, et on fait couler sur lui un centimètre cube ou une fraction d'eau oxygénée. Le gaz

se dégage et se rend dans la cloche graduée. On n'a plus qu'à lire son volume pour connaître la concentration de l'eau oxygénée employée. Il faut cependant avoir soin de défalquer de ce volume, celui de l'eau oxygénée que l'on a fait couler dans le ballon.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

---

### CHIMIE ORGANIQUE.

---

**Transformation des alcools de la série grasse en amines ;**  
par MM. MERZ et GASIOROWSKI (1).

L'ammoniaque réagit à une température élevée sur les alcools en présence de chlorure de zinc. Les auteurs ont étudié les réactions sur les alcools méthylique, éthylique, isobutylique, octylique et caprylique. La marche générale pour isoler les produits de la réaction est la suivante :

On reprend la masse par l'eau chargée d'acide chlorhydrique et on entraîne les produits non transformés par de la vapeur d'eau. Les amines formées restant en dissolution à l'état de chlorhydrate on les sépare du chlorhydrate d'ammoniaque par l'alcool et on isole les amines par les méthodes connues.

*Alcool méthylique.* — Le chlorure de zinc et l'ammoniaque réagissent déjà à 200-220°. Au bout de 6 heures de chauffe, la réaction est achevée. On a pu constater la formation de mono- et de triméthylamine, ce qui implique nécessairement la formation d'amine secondaire.

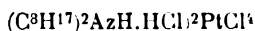
*Alcool éthylique.* — On chauffe à 260° pendant 8 heures 1 molécule d'alcool éthylique et 1 molécule de chlorure de zinc ammoniacal. Il se forme de l'éthylène et un mélange de mono- di- et triéthylamine. 95 grammes d'alcool ont fourni jusqu'à 43 grammes d'amines.

*Alcool isobutylique.* — On chauffe pendant 8 heures à 260-280° 1 partie d'alcool isobutylique et 2-2 1/2 parties de chlorure de zinc ammoniacal. Il se forme du butylène et un mélange des trois

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 623.

butylamines. Les amines secondaire et primaire dominent dans le mélange. Le rendement des amines atteint 50-75 0/0 de l'alcool employé. Le chlorure de zinc ne peut pas être remplacé par du chlorure de calcium.

*Alcool octylique normal.* — On chauffe pendant 16 heures à 280°, 10 parties d'alcool avec 17 parties de chlorure de zinc ammoniacal. La masse est traitée par l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est constitué par une partie aqueuse et une huile qui se solidifie par le refroidissement. Le liquide aqueux renferme de l'octylamine qu'on isole par les méthodes usuelles. Elle bout à 182-187°. Quant à la partie huileuse, on la traite par la soude et l'éther, on évapore le dissolvant et on soumet le résidu à la distillation fractionnée. On obtient deux fractions : I 300-350°, II 350-385°. La première fraction se solidifie en partie à une basse température. On exprime les cristaux dans du papier à filtre ; on traite ce papier par l'éther, on distille, on refroidit ; et on obtient ainsi une seconde quantité de cristaux. En répétant plusieurs fois cette opération on arrive à séparer complètement les cristaux de la partie liquide. On obtient en définitive des aiguilles fusibles à 36,5° bouillant à 297-298° constituées par de la *dioctylamine*  $(C^8H^{17})^2AzH$ . Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il est doué d'une odeur de suif très prononcée. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool. Il cristallise en lamelles incolores ; le chloroplatinate



forme des lamelles d'un jaune clair, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Les portions bouillant à une température élevée ne se solidifient pas à 0° ; on les traite par l'alcool qui dissout la dioctylamine et on purifie le résidu par distillation. On obtient une huile presque incolore bouillant à 365-367° qui est constitué par de la *trioctylamine*  $(C^8H^{17})^3Az$ . Ce corps est doué d'une faible odeur éthérée qui ne rappelle en rien celle de la base secondaire. A une basse température elle se prend lentement en une masse cristalline.

Le rendement en octylamines est très satisfaisant ; il ne se forme que peu d'amine primaire.

*Alcool caprylique.* — On opère comme pour l'alcool octylique. — Les rendements toutefois sont moins élevés. La *dicapryla-*



*mine* est liquide, douée d'une odeur aromatique et distille à 260-270°. Son chloraurate  $(C^8H^{17})^3AzHHCl.AuCl^3$ . La tricaprylamine est liquide également et bout vers 370°. Le chlorhydrate n'a pu être obtenu à l'état de cristaux.

G. DE B.

**Sur quelques dérivés de la succinimide ;**  
par MM. CIANICIAN et SILBER (1).

En traitant la succinimide par du chlore, on obtient de l'imide maléique dichlorée (2). En chauffant à 200° pendant 20-25 heures de l'imide maléique dichlorée avec du pentachlorure de phosphore, on obtient un mélange de plusieurs produits, qu'on sépare en opérant de la manière suivante :

On traite la masse par l'eau, et on distille le liquide obtenu au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Le résidu est constitué par une masse jaune, qui renferme de l'acide maléique dichloré et de l'imide inattaquée. Le produit volatil avec les vapeurs d'eau se solidifie par le refroidissement. On le traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante, pour éliminer l'imide inattaquée, et on distille le résidu une seconde fois. On exprime les cristaux et on les distille sous pression réduite. Ils passent à 143-144°, sous une pression de 20 millimètres. Ce corps forme une masse ressemblant à de la cire, fusible à 70-73°. Sa formule est  $C^4Cl^7Az$ , sa constitution répond probablement à l'expression  $CCl^3.CCl^3.Az = CCl.CCl^3$ . Ce corps, traité par l'acide chlorhydrique et le zinc en poudre, fournit du *pyrrol tétrachloré*. Il distille, sous la pression de 754 millimètres, à 261°, en se décomposant légèrement.

Le pyrrol tétrachloré n'est attaqué par la poudre de zinc qu'en présence de potasse au maximum de concentration; il se dégage de l'ammoniaque. On distille la masse avec de la vapeur d'eau. Il passe une huile qui possède toutes les propriétés du pyrrol, tout en contenant des quantités considérables de chlore. Ce produit chloré est très instable. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose complètement, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Le brome agit sur la succinimide d'une manière analogue au chlore. On ajoute goutte à goutte 25 grammes de brome à 10 grammes de succinimide chauffée à 160°. On pulvérise la masse après refroidissement, on lave à l'eau et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool, en présence de noir animal. On obtient ainsi des cristaux jaunâtres, fusibles à 225°, solubles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 383.

(2) *Vogel* t. 43, p. 396 et p. 397.

dans l'éther et l'alcool bouillant. Ce produit est identique au corps décrit par Kisielinski, sous le nom de *dibromosuccinimide*. La dissolution aqueuse renferme une substance fusible à 150-151°, identique à la monobromofumarimide de Kisielinski.

En faisant bouillir la maléine-imide dibromée avec de la potasse aqueuse, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque, on obtient un acide qu'on isole en ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur et en épuisant par l'éther. Sous l'influence de la chaleur, ce corps se transforme en anhydride, fusible à 114-115°, identique à l'anhydride dibromomaléique. Traité par l'eau, il régénère l'acide correspondant, qui fond à 123-125°.

L'imide dichlorée obtenue avec le pyrocolle est donc identique à la maléine-imide dichlorée obtenue par l'action du chlore sur la succinimide (1).

G. DE B.

**Sur la constitution du chlorure de phtalyle et de l'anthraquinone ; par M. V. MEYER (2).**

En faisant agir le zinc-éthyle sur le chlorure de phtalyle, on obtient, d'après Wischin, du phtalyle-éthyle, auquel on a attribué la formule  $C^6H^4(COC^2H^5)^2$ . Or ce corps n'est pas une acétone ; il ne se combine en aucune circonstance avec l'hydroxylamine. Sa formule est par conséquent  $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ C \\ \parallel \\ (C^2H^5)^2 \end{array} O$ . Ce fait confirme la

formule dissymétrique du chlorure de phtalyle  $C^6H^4(CO)(CCl^2)(O)$ .

Dernièrement M. E. de Meyer a proposé d'attribuer à l'anthraquinone la formule  $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ C \\ \parallel \\ C^6H^4 \end{array} O$ . Cette formule correspond à

une lactone. Or, il ressort des recherches de M. Lach que les lactones ne peuvent pas se combiner à l'hydroxylamine ; d'autre part, M. Goldschmidt a prouvé que l'anthraquinone réagit avec une molécule d'hydroxylamine pour donner le corps  $C^{14}H^9O^2Az$ . Quant à l'objection de M. de Meyer, qui fait ressortir le fait que l'anthraquinone ne se combine qu'à une seule molécule d'hydroxylamine, l'auteur fait remarquer que seules les diacétones, qui renferment ces deux carbonyles reliés directement entre eux, se combinent à deux molécules d'hydroxylamine.

G. DE B.

(1) Voy. t. 43, p. 297.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 817.

**Sur les dérivés acétyliques des acides amidesulfonés de la série aromatique ; par MM. NIETZKI et BENCKISER (1).**

L'anhydride acétique n'agit pas à l'ébullition sur l'acide sulfanilique libre. En remplaçant l'acide libre par son sel de sodium, on obtient une masse épaisse, incristallisable, qui renferme le sel sodique de l'acide acétylsulfanilique  $\text{SO}_2\text{Na}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{AzH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ .

On dissout la masse dans une petite quantité d'eau et on précipite par un mélange d'alcool et d'éther. Le sel formé se sépare en petits prismes incolores excessivement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'éther. Lorsqu'on cherche à préparer l'acide libre par décomposition du sel de plomb au moyen de  $\text{H}_2\text{S}$ , il se décompose en acides sulfanilique et acétique. L'auteur admet que l'acide sulfanilique libre a pour formule  $\text{C}_6\text{H}_4 < \overset{\text{SO}_3}{\text{AzH}_3} >$  ce qui explique sa résistance à l'acétylation.

On a préparé toute une série de dérivés acétylés des homologues de l'acide sulfanilique. Seul, le dérivé sulfoné de l'o-toluidine a pu être transformé à l'état libre en dérivé acétylé, bien que le groupe  $\text{AzH}_2$  soit comme dans l'acide sulfanilique en position para par rapport à  $\text{SO}_3\text{H}$ .

G. DE B.

**Sur les dérivés des amidoéthylbenzines ;  
par M. H. PAUCKSCH (2).**

L'éthylbenzine est nitrée d'après le procédé de Beilstein et Kuhlberg (3) et transformée en amine par les méthodes usuelles. On transforme l'amine en dérivé acétylé, qui traité par l'eau bouillante peut être scindé par cristallisation fractionnée en deux isomères. Le dérivé para, fusible à  $94^\circ$ , cristallise le premier. Le dérivé ortho, fusible à  $110-112^\circ$  reste dans les eaux mères. Les bases préparées par la saponification sont liquides. L'orthobout à  $210-211^\circ$ , la para à  $213-214^\circ$ . Ces amines chauffées avec le sulfure de carbone, se transforment en sulfo-urées correspondantes. Le dérivé para fond à  $144-145^\circ$ , l'ortho à  $141-142^\circ$ . A côté de l'o.-sulfo-urée on obtient une certaine quantité du sénévol correspondant ; ce dernier forme une huile incolore, entraînable à la

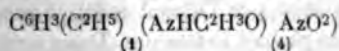
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 707.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 767.

(3) *Annalen der Chemie*, t. 156, p. 203.

vapeur d'eau, qui se décompose par la distillation sèche. Chauffé avec de l'aniline il fournit une urée fusible à 148°.

*Nitration de la p.-acéto-amido-éthylbenzine.* En ajoutant de l'acide nitrique fumant à une dissolution acétique refroidie du dérivé acétylé il se forme un corps mononitré



On l'isole en précipitant par l'eau ; il est très soluble dans les dissolvants usuels, sauf dans la ligroïne d'où il se sépare en longues aiguilles soyeuses de couleur jaune, fusibles à 45-47°. L'acide chlorhydrique concentré le scinde à chaud en acide acétique et en amine nitrée, fusible à 45-47°. Ce corps jouit de propriétés basiques faibles ; ses sels sont décomposés par l'eau.

*Dérivé dinitré.* — Il prend naissance lorsqu'on ajoute le dérivé acétylé peu à peu à un excès d'acide nitrique  $D=1.45$  refroidi à  $-12^\circ$ . On précipite par l'eau et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool bouillant. Le dérivé dinitré ainsi obtenu cristallise en aiguilles d'un jaune pâle, fusible à 180-182°, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Saponifié par HCl, il fournit la base dinitrée  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{AzH}^2)(\text{AzO}^2)^2$  qui cristallise dans l'alcool en magnifiques prismes d'un jaune rouge, fusibles à 134-136°, qui ne jouissent pas de propriétés basiques. G. DE B.

**Sur l'éthylphénol (oxy-éthylbenzine) ; par M. H. AUER (1).**

En chauffant à 173-181° de l'alcool anhydre avec du phénol et du chlorure de zinc, on obtient un mélange qui renferme des produits éthylés dans le noyau. On traite la masse par l'eau et on épuise par l'éther : la dissolution étherée est soumise à la distillation. Le produit distillé est soluble en partie dans la potasse ; le produit soluble précipité par un acide et purifié par distillation, constitue un liquide incolore  $D=1.049$  à 14° qui bout à 191-215° : c'est de l'éthylphénol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{OH})$ . Quant au corps insoluble dans la potasse, on doit l'envisager comme de l'éthylphénétol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{OC}^2\text{H}_5)$ . L'éthylphénol est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; le chlorure ferrique le colore en vert sale.

L'éthylphénétol est liquide et bout à 195-200°. Sa densité à 14° est 0,986. Il est doué d'une odeur aromatique très tenace. La lumière l'altère en le colorant en jaune.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 669.

L'auteur a également préparé la *phthaléine* correspondant à l'éthylphénol. Ce corps ressemble à la phénol-phthaléine ordinaire; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool.

Le composé ammoniacal perd de l'ammoniaque à la température ordinaire. Si dans la préparation de l'éthylphénol on remplace l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, on n'obtient que de l'anisol à côté de phénol inattaqué. Dans aucun cas on ne parvient à introduire du méthyle dans le noyau. G. DE B.

**Sur la diazoamidobenzine; par M. B. FISCHER (1).**

On prépare avantageusement la diazo-amido-benzine par le procédé suivant :

On dissout 2 molécules d'aniline dans 3 molécules d'acide chlorhydrique étendu, et on ajoute peu à peu 1 molécule de nitrite de soude. On ajoute ensuite une dissolution concentrée de 2 molécules d'acétate de soude. La diazoamidobenzine se précipite; on l'obtient pure en lamelles jaunes brillantes, fusibles à 98° en la faisant cristalliser dans l'alcool. G. DE B.

**Sur la  $\beta$ -lactone de l'acide m.-nitrophényllactique;  
par M. G. PRAUSNITZ (2).**

*Acide m.-nitrophényl- $\beta$ -bromopropionique*



On prépare d'abord de l'acide m.-nitrocinnamique en chauffant à reflux pendant 8 heures à 170-180°, 120 grammes d'aldéhyde benzoïque méta-nitrée, 180 grammes d'anhydride acétique et 80 grammes d'acétate de sodium sec. On laisse refroidir, on dissout dans l'ammoniaque, on filtre pour séparer des résines et on ajoute de l'acide sulfurique; on filtre et on dessèche le produit. L'acide m.-nitrocinnamique ainsi obtenu est chauffé pendant 1/2 heure à 100° en tube scellé avec 5 parties d'acide acétique cristallisable saturé à 0° par l'acide bromhydrique. On verse de l'eau glacée; il se sépare une huile qui ne tarde pas à se solidifier. On filtre, on lave, on sèche, on dissout le résidu dans la benzine et on précipite par la ligroïne à 0°. Le produit obtenu fond à 96°; il est constitué par de l'acide phénylbromopropionique m.-nitré pur. Ce corps est soluble dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme et l'alcool absolu, peu soluble dans l'alcool absolu, très peu soluble dans le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 641.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 395.

## CHIMIE ORGANIQUE.

toluène et la ligroïne bouillants. L'acide sulfurique concentré dissout à froid sans l'altérer; en chauffant il y a réaction complète. Traité par les alcalis, il régénère de l'acide cinnamique.

*β-lactone de l'acide m.-nitrophényllactique.* — On traite l'acide bromé dans la quantité strictement nécessaire de carbonate de soude; la liqueur se trouble peu à peu en se colorant en rouge et au bout de 8 à 10 heures il se sépare une masse cristalline qu'on filtre, qu'on lave et qu'on purifie en la dissolvant dans la benzine et en précipitant la dissolution par la ligroïne. On obtient ainsi de petits cristaux blancs fusibles à 98°, constitués par la lactone en question  $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4$



Ce corps est peu soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool étendu, soluble dans le chloroforme, l'alcool absolu, et l'éther. Soumis à l'ébullition avec l'eau, il donne de l'acide carbonique et du nitrostyrol, tandis qu'en le traitant à chaud par les alcalis, il fournit l'acide nitrophényllactique.

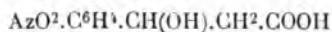
*Métanitrostyrol*  $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}=\text{CH}^2$ . En ajoutant à de l'acide métanito-phényl-β-bromopropionique la quantité calculée de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  en dissolution aqueuse bouillante, il se forme 30 0/0 de nitrostyrol, 10 0/0 d'acide métaphényllactique et 20 0/0 d'acide nitrocinnamique. On distille avec la vapeur d'eau et on épuise par l'éther le liquide distillé, on dessèche la dissolution étherée et on distille. Il reste une huile jaune, à odeur de cannelles qui se solidifie à  $-15^\circ$  et fond à  $-5^\circ$ . Ce corps est soluble dans l'alcool absolu, la ligroïne, le chloroforme, et l'acide acétique.

En ajoutant à la solution chloroformique du brome jusqu'à coloration persistante on obtient le dibromure



qui se sépare de l'alcool absolu en cristaux fusibles à 78-79°.

*Acide nitrophényl-β-lactique.* — Le liquide



d'où on a extrait par distillation le nitrostyrol, est acidifié; l'acide nitro-cinnamique se précipite, on filtre et on épuise la liqueur acide par l'éther. La dissolution étherée abandonne par évaporation l'acide nitrophényllactique.

On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des lamelles fusibles à 105°. Ce corps chauffé à 140° avec de l'acide acétique saturé à 0° de HBr, régénère de l'acide nitrophénylbromopropionique.

G. DE B.

Sur le groupe quinovique; par M. C. LIEBERMANN (1).

L'auteur a étudié les substances extraites des écorces de quinquina (*Bull.*, t. 41, p. 87). Les résultats obtenus confirment les premières recherches et ont permis en outre d'établir quelques points nouveaux.

Les rendements en  $\alpha$ -quinovine des diverses écorces varient dans de très grandes proportions. 12 kilogrammes de *china succini rubra* n'ont donné que 7 grammes d' $\alpha$ -quinovine pure, tandis que la même quantité de *china off.* en a fourni 13 grammes, et de *china pitago* 16 grammes. Quant à la  $\beta$ -quinovine, elle ne se trouve que dans les écorces de *china cuprea*; 3 kilogrammes de ce produit ont donné 5 grammes de  $\beta$ -quinovine pure.

*Dérivés de l'acide quinovique.* — Une dissolution d'acide quinovique dans l'anhydride acétique additionnée d'acide sulfurique concentré donne une coloration rouge caractéristique.

*Quinovate d'éthyle*  $C^{32}H^{46}(C^2H^5)_2O^6$ . — On le prépare en traitant le quinovate de potassium par l'iodure d'éthyle. Il cristallise difficilement et fond à 127-130°.

*Acide pyroquinovique*  $C^{30}H^{48}O^4$ . — Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, il se dépose sous forme de lamelles, qui renferment de l'acide acétique de cristallisation. Ce corps, chauffé à 130°, perd son acide acétique et fournit de l'acide pyroquinovique à l'état de pureté.

*Quino-terpène*  $C^{30}H^{48}(?)$ . — Ce terpène est le produit de la distillation sèche des acides quinovique, novique ou pyroquinovique. On l'obtient à l'état de pureté en traitant par l'acide iodhydrique (D. = 1.7) et le phosphore à 200° le produit de distillation de l'acide pyroquinovique. Pour 2 grammes de produit, on emploie 5 grammes III et 1<sup>er</sup>, 3 de phosphore amorphe. On chauffe ensuite pendant 4 heures à 200°; on ouvre les tubes et on chauffe ensuite pendant 3 heures à 250°. On traite par l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique et décomposer l'iodure de phosphonium formé, et on dissout dans l'éther; on dessèche, on évapore l'éther et on distille le produit avec précaution. Au-dessous de 360°, il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 838.

se passe une huile épaisse, presque incolore, qui se solidifie par le refroidissement en une masse vitreuse, douée d'une fluorescence bleuâtre. Ce terpène s'obtient également d'une manière très nette en chauffant avec le phosphore et l'acide iodhydrique l'acide pyroquinovique ou la quinochromine. Eu égard au point d'ébullition élevé du quinoterpène, il est probable que la formule simple  $C^{10}H^{16}$  doit être triplée.

*Oxyquinoterpène*  $C^{30}H^{48}O^2(?)$ . — En épuisant par l'alcool les écorces et en évaporant le liquide alcoolique, on obtient une masse d'où les acides enlèvent les alcaloïdes; le résidu se dissout en majeure partie dans la soude caustique; finalement, le produit, insoluble dans la soude et dans les acides, abandonne à l'éther une matière neutre, exempte d'azote, qui cristallise très facilement dans l'alcool et l'acide acétique en magnifiques aiguilles, fusibles à  $139^\circ$  et distillant sans décomposition au-dessus de  $360^\circ$ . Ce corps a la composition d'un oxyquinoterpène; il n'est pas identique au produit qu'on obtient en réduisant la quinochromine par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique. Ce dernier fond à  $105-110^\circ$  et se transforme à l'air peu à peu en quinochromine.

*Quinovite ou sucre de quinovine*. — Cette substance peut être distillée sans décomposition lorsqu'on opère sur de petites quantités; elle bout à  $300^\circ$  (1).

*Acétylquinovite*  $C^6H^9O(OC^2H^3O)^3$ . — On chauffe à  $160^\circ$  pendant 3 heures 3 parties de quinovite, 4 parties d'acétate de soude et 8 parties d'anhydride acétique. On lave à l'eau l'huile qui se sépare et on épuise par l'éther. On dessèche la dissolution étherée et on distille. L'acétylquinovite passe vers  $303^\circ$  et se solidifie en une masse cristalline que l'on dessèche sur une plaque poreuse. On achève la purification en faisant cristalliser le produit dans l'éther ou dans la ligroïne. On obtient, en définitive, des aiguilles incolores, fusibles à  $46-47^\circ$  et insolubles dans l'eau. Ce dérivé acétylé, soumis à l'ébullition avec des acides ou des alcalis en dissolution étendue, se scinde en quinovite et en acide acétique; le dosage de l'acide acétique formé montre que l'acétylquinovite renferme trois groupes acétyle, ce qui conduit, pour la quinovite elle-même, à la formule  $C^6H^9O(OH)^3$ .

L'auteur a préparé la mannide décrite par M. Berthelot (2) pour

(1) L'érythrite bout sans se décomposer à  $329-331^\circ$ , et à  $294-295^\circ$  sous la pression de 200<sup>mm</sup>.

(2) *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. 47, p. 312.



la comparer à la quinovite. Les deux produits ne sont point identiques. La mannide distille à 297-317° en se décomposant en partie. Son dérivé acétylé n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. En outre, tandis que la quinovite réduit aisément à chaud la liqueur de Fehling, la mannide est presque sans action sur ce réactif.

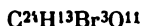
G. DE B.

**Sur quelques dérivés de la quercétine ;**  
par M. C. LIEBERMANN (1).

M. Herzig a montré récemment que le corps décrit par MM. Liebermann et Hamburger sous le nom de diacétylquercétine est très probablement un dérivé octacétylé (t. 49, p. 127) ; le dosage direct de l'acide acétique avait conduit à cette conclusion. A la suite de ce travail, l'auteur a repris ses anciennes recherches et vient confirmer les résultats obtenus par M. Herzig.

Au lieu de doser l'acide acétique dans le dérivé acétylé, il le saponifie à 100° par de l'acide sulfurique faiblement étendu (acide 75 parties, eau 32 parties) et pèse directement la quercétine mise en liberté. Six essais concordants ont fourni ainsi, en moyenne, 58,75 0/0 de quercétine, la formule  $C^{24}H^{30}O^{11}(C^2H^3O)^8$  en exige 58,82 0/0.

Une nouvelle étude de la dibromoquercétine fusible à 236-237° et de son dérivé acétylé décrits autrefois (t. 34, p. 179) montre que ces corps constituent en réalité la *tribromoquercétine*



et son dérivé octacétylé  $C^{24}H^3Br^3O^{11}(C^2H^3O)^8$ .

A. H.

**Action de l'acide azoteux sur le furfurobutylène ;**  
par MM. P. TÖENNIES et A. STAUB (2).

Le furfurobutylène est le produit principal de l'action du furfurole sur un mélange d'anhydride isobutyrique et d'acétate de sodium (t. 30, p. 79) ; cette réaction donne en outre une certaine quantité d'acide furfuracrylique. Les auteurs décrivent en détail la préparation de ce furfurobutylène. L'anhydride isobutyrique employé bout à 181°,5 sous 734<sup>mm</sup> et possède à 16°,5 une densité de 0,9574. Le furfurobutylène bout à 153° et offre une densité de 0,9509 à 14°,5 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,27 (théorie 4,22). Il ne peut être conservé ; à la longue, il se colore en brun et se transforme facilement en une masse épaisse.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1884, t. 17, p. 1680.

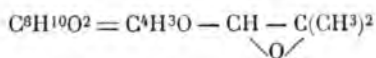
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1884, t. 17, p. 850.

La constitution du furfurobutylène est exprimée par le schéma  $C^4H^3O-CH=C(CH^3)^2$ , qui diffère de la formule admise primitivement (t. 30, p. 79).

Le furfurobutylène donne avec l'anhydride azoteux un produit d'addition directe (t. 31, p. 551) dont l'étude approfondie a conduit les auteurs à des résultats intéressants. On prépare le produit d'addition en dissolvant le furfurobutylène dans deux fois son volume d'acide acétique cristallisable et ajoutant à 50° de cette solution un égal volume d'une solution saturée d'azotite de sodium. La liqueur se colore en vert, puis en brun, et s'échauffe fortement; au bout d'une demi-minute environ on verse le tout dans une solution saturée de carbonate sodique, et l'on fait cristalliser dans la benzine le magma cristallin jaunâtre qui se sépare.

On obtient ainsi de grandes tables brillantes, devenant opaques à l'air, de la formule  $C^8H^{10}O.Az^2O^3$ . Ce corps fond à 94° et se décompose vers 145-150° en émettant des vapeurs rouges. Il se dissout dans l'acide sulfurique, et l'eau l'en précipite inaltéré; avec le phénol il ne donne aucune coloration; l'aniline et la potasse alcoolique fournissent à chaud des produits mal définis; les oxydants le détruisent; l'étain et l'acide chlorhydrique, par contre, engendrent deux produits de réduction bien caractérisés.

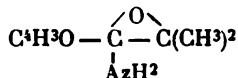
Le premier, que l'on isole facilement en faisant passer dans la masse un courant de vapeur d'eau, est un liquide oléagineux bouillant à 186°, plus dense que l'eau et assez soluble dans ce véhicule. Les auteurs lui attribuent la formule



d'un *oxyde de furfurobutylène*. Ce corps n'est attaqué ni par l'anhydride acétique, ni par les bisulfites, ni par l'amalgame de sodium ni par l'hydroxylamine. Avec le brome il fournit un tétrabromure bien cristallisé.

Le second produit de réduction est une *base* dont le chlorhydrate forme de beaux cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce *chlorhydrate* renferme  $C^8H^{11}AzO^2.HCl+H^2O$ ; le *chloroplatinate*  $(C^8H^{11}AzO^2.HCl)^2.PtCl^4$  forme de beaux cristaux très solubles dans l'eau bouillante. La *base libre* isolée par une lessive de potasse concentrée est une huile soluble dans l'eau et bouillant

vers 215-220° en se déshydratant partiellement. C'est une base primaire à laquelle les auteurs attribuent la constitution



L'anhydride acétique la transforme en un *dérivé monoacétylé* cristallisé en belles aiguilles fusibles à 153° et bouillant à 305-310°. Traitée par l'acide chlorhydrique bouillant en présence d'étain, elle perd de l'ammoniaque et donne l'oxyde de furfurobutylène décrit plus haut.

Abandonnée à elle-même ou soumise à plusieurs distillations, la base perd de l'eau et se convertit en un nouvel alcali cristallisé, fusible à 142° et bouillant vers 300-310°. Cet alcali renferme  $\text{C}^8\text{H}^9\text{AzO} = \text{C}^8\text{H}^3\text{O} - \text{C} = \underset{\text{Az}}{\underset{||}{\text{C}}}(\text{CH}_3)^2$  et la densité de vapeur

déterminée d'après le procédé de V. Meyer dans la vapeur d'antraquinone correspond à cette formule : expérience 4,77, théorie : 4,67. Comme base tertiaire elle n'est attaquée ni par l'anhydride acétique, ni par l'acide azoteux. Son *chlorhydrate* est instable et se dédouble par l'ébullition de la solution ; le *chloroplatinate*, qui cristallise bien, renferme  $(\text{C}^8\text{H}^9\text{AzO}, \text{HCl})^2, \text{PtCl}^4$ . A. H.

**Sur l'action du chlorure de zinc sur les aldéhydes salicylique et paraoxybenzoïque :** par M. A. BOURQUIN (1).

On dissout 3 parties de chlorure de zinc à chaud dans 2 parties d'acide acétique cristallisable, on ajoute 1 partie d'aldéhyde salicylique et on chauffe pendant un temps fort court à 145°. On verse la masse dans une grande quantité d'eau et on lave à l'eau le précipité rouge qui prend naissance. On dissout le produit dans la soude caustique à 2 0/0 et on fait passer de l'acide sulfureux dans la liqueur violette. Il y a d'abord précipitation ; le tout ne tarde pas à se redissoudre en un liquide rouge ; on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique et on lave.

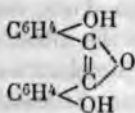
Le corps obtenu se présente sous forme d'une poudre rouge, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, ainsi que dans l'éther et le chloroforme. Il se dissout en rouge dans l'alcool et en rouge violet dans les alcalis et leurs carbonates. La composition de cette substance répond à la formule  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3$ . Traité

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 502.

par l'anhydride acétique bouillant, il fournit un *dérivé acétylé*  $C^{14}H^{10}O^3(C^2H^3O)$  insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans le chloroforme. Les alcalis le dissolvent en le saponifiant.

Le produit obtenu avec l'aldéhyde p. oxybenzoïque jouit de propriétés analogues. Il se distingue du précédent par son insolubilité dans les bisulfites alcalins et par l'action de l'anhydride acétique et du chlorure d'acétyle qui ne le transforme pas en dérivé acétylé.

L'auteur propose d'attribuer à ces produits de condensation la formule.



G. DE B.

**Sur un produit de condensation de l'aldéhyde salicylique ;**

par M. H. SCHIFF (1).

L'auteur est porté à admettre que le produit décrit, il y a quelque temps par M. Bourquin (V. mémoire précédent) est identique à un produit qu'il a obtenu en 1872 en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur l'hélicine ou sur l'aldéhyde salicylique. Cette substance présente certaines analogies avec les produits de condensation des aldéhydes et des phénols, décrits par M. Meyer en 1872.

G. DE B.

**Sur les dérivés de l'o.-xylène ; par MM. BARGER et PAPE (2).**

**Cyanure d'o.-xylylène.**  $C^6H^4(CH^2CAz)^2$ . A une dissolution de cyanure de potassium dans l'alcool aqueux, on ajoute du bromure d'o.-xylylène finement pulvérisé; le liquide s'échauffe fortement. On laisse reposer pendant quelques heures, on étend d'eau et on épuise par l'éther. Par évaporation du dissolvant, le cyanure cristallise; on le purifie par cristallisation dans l'éther en présence de noir animal.

Le cyanure d'o.-xylylène fond à 59 — 60°, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

**Acide o.-phénylène-diaccétique.**  $C^6H^4(CH^2.CO^2H)^2$ . On saponifie le nitrile par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu; on épuise par l'éther et on purifie l'acide formé en le faisant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 770.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 447.

cristalliser dans l'eau bouillante additionnée de noir animal. On obtient des aiguilles incolores fusibles à 150°, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Le sel ammoniacal, additionné de nitrate d'argent, donne un sel d'argent insoluble dans l'eau.

G. DE B.

**Recherches sur l'acide chélidonique ; par MM. L. HAITINGER et Ad. LIEBEN (1).**

*Préparation de l'acide chélidonique.* — Le suc de la grande chélideine est clarifié par ébullition avec de l'albumine, filtré, acidulé par l'acide nitrique d'une densité de 1,3 (6-8<sup>gr.</sup> pour 1<sup>ks.</sup> de suc) et additionné de nitrate de plomb tant qu'il se forme un précipité. Le sel plombique est lavé, mis en suspension dans dix fois son poids d'eau, et traité à froid par l'hydrosulfite de calcium : le sel calcique soluble ainsi obtenu est purifié par ébullition avec du noir animal et par cristallisation, puis redissous dans l'eau et additionné de nitrate d'argent en présence d'un petit excès d'acide nitrique ; le sel argentique insoluble est lavé, et décomposé à chaud par l'acide chlorhydrique : la solution filtrée à chaud laisse déposer par refroidissement l'acide chélidonique à l'état de pureté. Les rendements sont d'environ 7 décigrammes d'acide pour 1 kilogramme de plante fraîche.

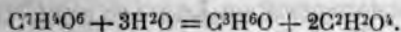
*Éthers.* — L'acide chélidonique, en suspension dans 10 fois son poids d'alcool absolu, est traité par un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à dissolution complète ; on abandonne le liquide à lui-même pendant 2 jours, puis on distille au bain-marie ; le résidu est repris par un peu d'alcool bouillant : on obtient par refroidissement un dépôt de chélidonate monoéthylique, et les eaux mères fournissent par addition d'eau un précipité de chélidonate diéthylique.

*L'éther diéthylique*  $C_7H_5O_6(C^2H_5)_2$  forme de grands prismes à peine jaunâtres, fusibles à 62°, 7, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther ; il se dissout en jaune dans la potasse aqueuse ; sa solution alcoolique donne par l'acétate de plomb un précipité jaune.

*L'éther monoéthylique*  $C_7H_5O_6(C^2H_5)$  est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool chaud ; il fond à 223-224° ; il se dissout en jaune dans les alcalis ; sa solution alcoolique donne par l'acétate de plomb un précipité volumineux.

(1) *Monatshfte für Chemie*, t. 5, p. 339 à 367.

*Action des alcalis à chaud.* — Les alcalis ou les terres alcalines décomposent à chaud l'acide chélidonique en acétone et acide oxalique, suivant l'équation



Cette équation est quantitative.

*Action des alcalis à froid.* — L'acide chélidonique se dissout à froid dans les alcalis ; si l'on ajoute un excès d'alcali, la solution devient jaune : en même temps, l'acide a fixé une molécule d'eau et s'est transformé en acide *xanthochélidonique*.

Le xanthochélidonate de plomb, obtenu en acidulant une solution potassique de l'acide par l'acide acétique et en précipitant par l'acétate de plomb, est un précipité jaune, volumineux, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, ayant pour composition  $C^7H^3O^7Pb^2 + H^2O$  : la formation de ce sel en solution acétique doit faire admettre que l'acide xanthochélidonique est tétrabasique.

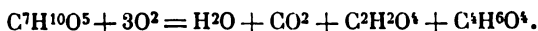
On n'a pas réussi à préparer de sels bien définis de l'acide xanthochélidonique : la plupart se décomposent spontanément lorsqu'ils sont humides en donnant de l'acétone et de l'acide oxalique.

On a cependant obtenu un sel monopotassique  $C^7H^5O^7K$  en ajoutant avec précaution de l'acide nitrique à une solution potassique de l'acide : c'est un précipité cristallin jaunâtre soluble dans l'eau chaude et dans les acides dilués à froid.

En solution potassique neutre, l'acide xanthochélidonique donne des précipités jaunes avec les sels de plomb, argent, mercure au minimum, baryum, calcium, zinc ; un précipité jaune verdâtre avec les sels de cuivre ; un précipité brun rougeâtre avec le chlorure ferrique : le précipité argentique se réduit par l'ébullition avec de l'ammoniaque. Tous ces précipités se décomposent par les acides en régénérant immédiatement et à froid de l'acide chélidonique.

*Réduction de l'acide chélidonique.* — Lorsqu'on chauffe pendant 30 heures au réfrigérant ascendant un mélange d'acide acétique, de tournure de zinc et d'acide chélidonique, celui-ci se transforme en acide *hydrochélidonique*  $C^7H^{10}O^2$  ; il se produit en même temps un peu d'acide carbonique et une trace d'acétone. Pour isoler le nouvel acide, on traite par l'acide sulfhydrique le produit de la réaction, on filtre, on concentre à cristallisation, et

on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des lamelles incolores, fusibles à 142°, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, très peu solubles dans la benzine, distillables sans décomposition. Le *sel de zinc*  $C^7H^8O^3Zn + 2H^2O$ , cristallise en lamelles brillantes, clinorhombiques, très peu solubles dans l'eau froide; le *sel de calcium*  $C^7H^8O^5Ca + H^2O$  est confusément cristallin; le *sel d'argent*  $C^7H^8O^5Ag^2$  est un précipité gélatineux très peu soluble; le *sel de cuivre* est un précipité cristallin, bleu verdâtre, soluble dans l'acide acétique; le *sel de plomb* est un précipité blanc; le *sel mercureux* est un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique; le *sel ferrique* est un précipité volumineux, jaune brun, soluble dans l'acide acétique. Oxydé à froid par le permanganate de potassium en solution alcaline, l'acide hydrochélidonique se décompose en acides oxalique, succinique et carbonique, suivant l'équation quantitative



Par réduction au moyen de l'acide iodhydrique saturé, à 200-210°, l'acide hydrochélidonique se convertit en acide *pimélique* normal  $C^7H^{12}O^4$ .

Lorsqu'on chauffe l'acide chélidonique à 200-210° pendant 12 heures avec 100 parties d'acide iodhydrique saturé, il se transforme en acide pimélique normal.

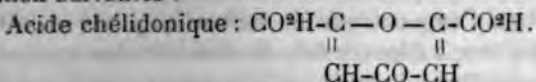
L'amalgame de sodium en solution alcaline convertit l'acide chélidonique en acide xanthochélidonique; puis la solution se décolore peu à peu, et au bout de deux ou trois jours, on a en solution de l'acide *hydroxanthochélidonique*  $C^7H^{10}O^7$ . Pour l'isoler, on acidule le produit de la réaction par l'acide acétique, on concentre fortement, et on précipite par l'alcool; le sel sodique ainsi obtenu est redissous dans l'eau chaude et soumis à la précipitation fractionnée par le nitrate d'argent; l'hydroxanthochélidonate d'argent  $C^7H^{10}O^7Ag^2$  est enfin décomposé par l'acide sulfhydrique: on obtient finalement l'acide sous la forme d'un sirop incolore et incristallisable. Traité par l'acide iodhydrique à 200-210°, l'acide hydroxanthochélidonique donne de l'acide pimélique.

*Distillation sèche.* — Lorsqu'on chauffe l'acide chélidonique dans une cornue au bain métallique vers 240°, il se dégage de l'acide carbonique et il distille un liquide incolore, qui, rectifié,

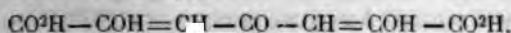
## CHIMIE ORGANIQUE.

bout à 215° et se prend en une masse cristalline b  
ce corps paraît identique avec le *pyrocomane* décrit par  
(*Journ. prakt. Chem.*, t. 29, p. 63).

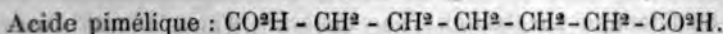
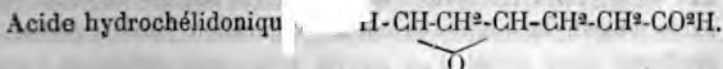
*Constitution.* — D'après l'ensemble des faits qui précèdent les auteurs considèrent comme probables les formules de constitution suivantes :



Acide xanthochélidonique :



Acide hydroxanthochéli



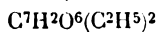
AD. F.

**Recherches sur l'acide chélidonique ;** par M. J.-U. LERCH (1).

*PRÉPARATION.* — Le suc de la grande chéloïdine est filtré, acidulé par l'acide nitrique (40 cc. par litre) et précipité par le nitrate de plomb; le sel de plomb est décomposé par l'acide sulfhydrique, la solution neutralisée par le carbonate de calcium et évaporée à cristallisation; enfin, le sel de calcium est décomposé par l'acide chlorhydrique et l'acide chélidonique purifié par cristallisation.

On obtient ainsi un peu plus d'un gramme d'acide par kilogramme de suc de la plante.

*Éthers.* — On dissout dans l'alcool un mélange à parties égales d'acides sulfurique et chélidonique, et on chauffe le tout à une température modérée; on verse ensuite dans l'eau; il se dépose des cristaux qu'on redissout dans l'eau; on neutralise la solution par le carbonate de sodium et on l'épuise par l'éther: ce dernier liquide fournit, par évaporation, le *chélidonate diéthylique*



en aiguilles ou en prismes orthorhombiques incolores fusibles à 62°, très solubles dans l'éther, l'eau et l'alcool.

Soumis à l'ébullition avec de l'eau, cet éther se convertit en chélidonate monoéthylique  $\text{C}^7\text{H}^9\text{O}^6.\text{C}^2\text{H}^5$ , aiguilles incolores fu-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 367 à 415.

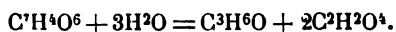


sibles à 182-184°, peu solubles dans l'éther, assez solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Le chélidonate monéthylique possède une réaction acide; traité par le nitrate d'argent, il fournit l'*éthylchélidonate d'argent*  $C^7H^9O^6(C^2H^5)Ag$ , en prismes clinorhombiques, solubles dans l'eau.

Le chélidonate diéthylique, en solution dans l'alcool étheré, prend par l'addition d'ammoniaque une coloration jaune et laisse au bout de quelque temps déposer des aiguilles blanches groupées en étoiles, qui constituent l'*amide chélidonique*  $C^7H^9O^4(AzH^3)^2$ . Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

**ACTION DES ALCALIS. ACIDE CHÉLIHYDRONIQUE**  $C^7H^6O^7$ . — Lorsqu'on neutralise exactement l'acide chélidonique par la potasse ou par le carbonate de potassium, on obtient le sel  $C^7H^3O^6K^3$ , qui cristallise en aiguilles incolores; si l'on ajoute ensuite le plus petit excès d'alcali, la solution prend une coloration jaune intense, et renferme alors le sel d'un nouvel acide, qui diffère de l'acide chélidonique par fixation d'une molécule d'eau, et que l'auteur appelle acide chélihydronique. Si l'on abandonne à elle-même la solution alcaline d'acide chélihydronique, elle se décompose en acétone et acide oxalique, suivant l'équation



Cette transformation est rapide à chaud. Les terres alcalines et les carbonates alcalins se comportent avec l'acide chélidonique comme les alcalis caustiques.

Pour isoler l'acide chélihydronique, on opère comme il suit: le chélidonate de calcium en suspension dans l'eau est additionné d'une molécule de potasse; il se dissout entièrement, et la solution laisse bientôt déposer une gelée jaune qui constitue le chélidonate calcico-potassique; ce sel est dissous dans l'eau, décomposé par l'acide sulfurique dilué, et le produit épuisé par l'éther alcoolique: on obtient par évaporation de ce dernier dissolvant une masse jaunâtre, amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, qui constitue l'acide chélihydronique.

Le sel de calcium  $C^7H^4O^7Ca$  s'obtient en neutralisant par l'acide acétique le sel calcico-potassique; c'est un précipité amorphe, jaune clair, peu soluble dans l'eau.

Le sel triargentique  $C^7H^3O^7Ag^3 + 4H^2O$  est un précipité jaune cristallin, soluble dans l'eau, qu'on obtient en traitant par le nitrate d'argent une solution ammoniacale neutre de l'acide; par

l'ébullition avec l'eau, il se convertit en un *sel tétrargentique*  $C^7H^3O^7Ag^4$  de couleur chocolat, confusément cristallin.

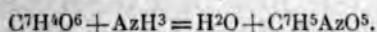
*Sels calcico-argentiques.* On obtient en traitant par le nitrate d'argent le sel calcico-potassique un précipité jaune citron, de formule  $C^7H^3O^7Ag^2Ca + 2H^2O$ , qui se convertit par l'ébullition avec l'eau en un sel chocolat de la formule  $C^7H^3O^7Ag^3Ca$ .

Le *sel calcico-plombique*, obtenu en précipitant le sel calcico-potassique par l'acétate de plomb, est un précipité jaune citron, ayant pour composition  $(C^7H^3O^7)^2Pb^5Ca^3 + 6H^2O$ .

Le sel calcico-barytique, préparé par l'action du chlorure de baryum sur le sel calcico-potassique, a pour formule  $C^7H^3O^3BaCa$ .

Enfin, le *sel calcico-potassique*, purifié par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool, renferme  $C^7H^3O^7Ca^3K + 2H^2O$ .

ACTION DE L'AMMONIAQUE. ACIDE CHÉLIDAMMIQUE,  $C^7H^5AzO^5$ . — L'ammoniaque convertit l'acide chélidonique en *acide chélidammique*, suivant l'équation



On obtient le nouvel acide à l'état de sel ammoniacal en évaporant à sec une solution d'acide chélidonique dans un excès d'ammoniaque; purifié par cristallisation dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique, ce sel forme des prismes hexagonaux à peine jaunâtres ayant pour composition  $C^7H^5AzO^5 + C^7H^4AzO^5AzH^4$ .

On isole l'acide lui-même en faisant bouillir ce sel ammoniacal avec de la potasse tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, et en précipitant ensuite par l'acide chlorhydrique: on obtient des prismes orthorhombiques renfermant  $C^7H^5AzO^5 + H^2O$ . Ce corps perd son eau de cristallisation à 130-140°; il est soluble dans 637 parties d'eau, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther; ses solutions donnent avec les sels ferreux et ferriques des colorations rouge aurore.

Les alcalis bouillants sont sans action sur l'acide; en fusion ils le décomposent avec formation de cyanogène. Le permanganate en solution alcaline le détruit en donnant de l'ammoniaque et de l'acide oxalique. La distillation sèche le dédouble en gaz carbonique et chélamide  $C^5H^5AzO$ .

L'*éther chélidammique*  $C^7H^3AzO^5(C^2H^5)^2 + H^2O$  s'obtient en chauffant un mélange d'acide, d'alcool et d'acide sulfurique; on verse ensuite dans l'eau, on neutralise par le carbonate de sodium et on épuise par l'éther. Longues aiguilles incolores et soyeuses,

fusibles à 80-81°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'ébullition prolongée avec l'eau le décompose avec formation d'un éther monoéthylique peu soluble et fusible au-dessus de 200°. L'ammoniaque et l'acide nitreux sont sans action sur lui.

Le sel *plombico-ammonique*  $C^7H^3AzO^5.Pb.AzH^4$  s'obtient en abandonnant longtemps à lui-même un mélange d'ammoniaque et de chélidonate de plomb; il forme des aiguilles incolores très solubles dans l'eau.

Le sel *plombique*  $(C^7H^3AzO^5)^2Pb^3$  s'obtient en précipitant le sel précédent par l'acétate de plomb; il se présente en longues aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau chaude et dans la potasse. On obtient un sel de la formule  $C^7H^3AzO^5Pb$  par l'addition d'acide acétique à la solution du sel plombico-ammonique : c'est un précipité cristallin presque insoluble dans l'eau.

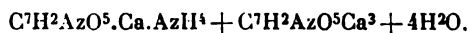
Le sel *plombico-argentique*  $C^7H^3AzO^5PbAg$  est une poudre blanche, lourde, insoluble dans l'eau.

Le sel *plombico-barytique*  $(C^7H^3AzO^5)^2Pb^3.Ba+3H^2O$  forme de petites aiguilles orthorhombiques, peu solubles à froid.

Le sel *plombico-potassique*  $C^7H^3AzO^5.Pb.K+3H^2O$  est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide.

Le sel *d'argent*  $C^7H^3AzO^5Ag^2$  est un précipité gélatineux, incristallisable, soluble dans l'eau chaude.

*Sels de calcium.* Le chélidammate de calcium abandonné avec un excès d'ammoniaque se transforme peu à peu en prismes hexagonaux, peu solubles dans l'eau, qui renferment



Ce sel se décompose par une ébullition prolongée avec de l'eau, en perdant de l'ammoniaque et en donnant le sel



en aiguilles peu solubles dans l'eau froide. Si l'on abandonne dans un vase fermé une solution saturée de ce dernier sel après l'avoir additionnée d'un excès d'eau de chaux, elle laisse déposer des cristaux jaunâtres, renfermant  $(C^7H^3AzO^5)^2Ca^3$ , qui se décomposent par l'eau bouillante en régénérant le sel monocalcique.

Le sel *calcico-ammonique*  $C^7H^3AzO^5.Ca.AzH^4+2H^2O$  est un précipité cristallin que l'on obtient en mélangeant du chélidonate d'ammonium avec du chlorure de calcium et de l'ammoniaque.

*Acide bromochélidammique.*  $C^7H^3Br^2AzO^5+2H^2O$ . — On triture l'acide chélidammique avec de l'eau en ajoutant peu à peu du

brome; la réaction se fait avec dégagement de chaleur. On purifie par cristallisation dans l'eau chaude, et on obtient des prismes ou des aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, solubles sans altération dans les acides chlorhydrique et sulfurique chauds. Ce corps se décompose par la chaleur en donnant de l'acide carbonique et un sublimé cristallin ayant l'aspect de la cholestérine, et qui paraît être une bromochélamide.

Le sel d'argent  $C^7HBr^2AzO^3Ag^2$  est en fines aiguilles presque insolubles.

*Acide chlorochélidammique*  $C^7H^3Cl^2AzO^3 + H^2O$ . — L'acide chélidammique en solution dans la potasse est traité par un courant de chlore; on sursature par l'acide chlorhydrique et on fait recristalliser dans l'eau: fines aiguilles d'aspect clinorhombique, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Le sel d'argent  $C^7Cl^2AzO^3Ag^2$  est en fines aiguilles peu solubles à froid; le sel de plomb  $(C^7Cl^2AzO^3)^2Pb^3$  est un précipité cristallin.

*Acide iodochélidammique*  $C^7H^3I^2AzO^3$ . — L'acide chélidammique est dissous dans la potasse, et la solution additionnée d'iode à saturation; on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique: fines aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther. Cet acide se détruit par la chaleur avec dégagement d'iode.

**CHÉLAMIDE** (oxyypyridine)  $C^5H^5AzO + H^2O$ . — On chauffe l'acide chélidammique à  $250^\circ$  dans un appareil distillatoire: il se dégage de l'acide carbonique, et il passe un liquide incolore qui cristallise dans le récipient. On peut opérer de même avec le chélidammate de plomb, mais il faut chauffer à  $280-300^\circ$ .

La chélidamide forme des aiguilles ou des prismes incolores, fusibles à  $62^\circ$ ; elle perd son eau de cristallisation à  $95-96^\circ$ . Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; sa réaction est neutre. Chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne de la pyridine.

Son chloroplatinate  $(C^5H^5AzO.HCl)^2PtCl^4 + H^2O$  forme de grands prismes orthorhombiques, d'un jaune foncé, très solubles dans l'eau.

Le chloromercurate  $C^5H^5AzO.HgCl^2$  est un précipité cristallin peu soluble dans l'eau, que l'on prépare en précipitant une solution de sublimé par de la chélamide; si l'on traite au contraire une solution chlorhydrique de chélamide par le sublimé, on obtient

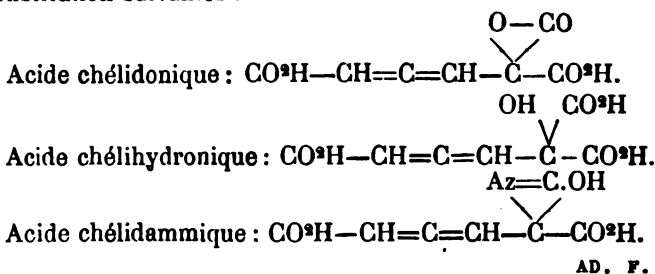
de longues aiguilles blanches renfermant  $C^5H^5AzO.HCl.2HgCl^2$ .

La combinaison argentique  $C^5H^5AzO.AzO^3H.AzO^3Ag$  se présente en lamelles orthorhombiques qui se réduisent par la chaleur.

Le chlorhydrate,  $C^5H^5AzO.HCl$ , est une masse cristalline qui rougit légèrement par la dessiccation.

ACIDE CHÉLIDONIQUE ET ANILINE. — Ces deux corps s'unissent à la température ordinaire avec dégagement de chaleur, en donnant une masse cristalline que la chaleur décompose en acide carbonique et en chélanilide  $C^{11}H^{10}AzO+2H^2O$ . Ce dernier dérivé cristallise en longues aiguilles solubles dans l'eau chaude. Il ne forme pas de sels.

CONSTITUTION DES DÉRIVÉS PRÉCÉDENTS. — En terminant ce long mémoire, l'auteur propose sous toutes réserves les formules de constitution suivantes :



AD. F.

Action du bromure d'éthylène sur la nitraniline et sur la nitrotoluidine ; par MM. GATTERMANN et HAGER (1).

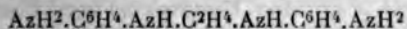
*M.-dinitroéthylène-diphényle-diamine*



— On chauffe, pendant 8-10 heures à 120-130°, 10 grammes de m.-nitraniline avec 10 grammes de bromure d'éthylène. On épuise la masse par l'alcool qui ne dissout que la m.-nitraniline inattaquée et le bromhydrate de m.-nitraniline. Le produit de la réaction est peu soluble dans la benzine et le chloroforme, insoluble dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide acétique bouillant et cristallise par le refroidissement de la liqueur en longues aiguilles ou en lamelles d'un jaune rougeâtre, fusibles à 206°. Traité par le chlorure de benzoyle, cette substance fournit un dérivé dibenzoylique, qui cristallise en lamelles jaunes. — En réduisant par l'étain

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 778.

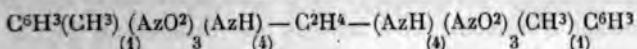
et l'acide chlorhydrique et en isolant la base par les procédés usuels, on obtient de l'éthylène-diphénylène-diamine



que l'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des lamelles ou des aiguilles dorées d'un éclat argentin, qui renferment une molécule d'eau de cristallisation et fondent à 107°. Les sels de cette base sont colorés en brun par des traces d'acide nitreux. Le *chlorhydrate* forme des lamelles incolores ou rosées solubles dans l'eau. Il renferme 4 molécules d'acide chlorhydrique.

Le picrate cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles brunes peu solubles.

*Dinitro-éthylène-dicrésyle-diamine*



Ce corps se forme en faisant agir le bromure d'éthylène sur la m.-nitro-p.-toluidine.

Il cristallise en belles lamelles rouges fusibles à 195°. La base amidée obtenue par réduction avec  $\text{Sn} + \text{HCl}$  cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, qui se colorent en violet à l'air, fusibles à 158-159°.

G. DE B.

**Sur les dérivés de l'acide anthraquinone-carbonique ;**  
par MM. LIEBERMANN et GLOCK (1).

*Acide anthraquinone-carbonique*  $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{O}^2.\text{COOH}$ . — On dissout à 100° 1 partie de méthylantraquinone cristallisée dans l'alcool dans la quantité strictement nécessaire d'acide acétique cristallisable, et on ajoute peu à peu 1 p. 1/2 de  $\text{CrO}^3$  dissous dans le moins d'eau possible et additionné d'acide acétique. On chauffe pendant trois heures au bain-marie. La masse précipitée par l'eau est soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu pour éliminer l'oxyde de chrome, et le résidu épuisé par l'ammoniaque. L'antraquinone formée dans la réaction reste à l'état insoluble, et on isole l'acide en précipitant la dissolution ammoniacale.

*Chlorure*  $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{O}^2.\text{COCl}$ . — On chauffe 1 partie d'acide avec 1 partie de perchlorure de phosphore ; le tout se liquéfie : on distille l'oxychlorure de phosphore formé dans la réaction, et on purifie le résidu en le laissant en contact pendant quelques heures avec de l'eau froide et en conservant les cristaux sur une plaque

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 888.

poreuse. Finalement on fait cristalliser le produit dans la benzine.

On obtient ainsi de belles aiguilles jaunâtres, fusibles à  $170^{\circ}$ , peu solubles dans la ligroïne. Ce corps est doué d'une odeur faible mais désagréable. Il est très stable. Laissé en contact pendant 120 heures avec 100 parties d'eau, il ne se transforme que partiellement en acide (7.5 0/0). La dissolution dans la benzine peut être soumise à l'ébullition avec du cyanure de mercure, du cyanure d'argent ou du sodium métallique sans qu'il y ait décomposition.

*Anthraquinone-carbonate d'éthyle*  $C^{14}H^7O^2.COOC^2H^5$ . — On fait bouillir pendant quelques instants ce chlorure avec de l'alcool. Par le refroidissement l'éther qui a pris naissance cristallise en aiguilles fusibles à  $147^{\circ}$ .

*Anthraquinone-carbamide*  $C^{14}H^7O^2.CO.AzH^3$ . — On fait passer un courant d'ammoniaque à travers une dissolution benzinique du chlorure. Il se sépare un précipité jaunâtre qu'on lave à l'eau pour enlever le chlorure d'ammonium et qu'on purifie par cristallisation dans un mélange de benzine et d'acide acétique. Les aiguilles ainsi obtenues ne fondent pas encore à  $280^{\circ}$ . Ce corps est doué d'une stabilité remarquable ; il résiste à la potasse étendue bouillante et à l'acide sulfurique concentré à froid. A chaud, il y a saponification.

*Anilide*  $C^{14}H^7O^2.CO.AzH.C^6H^5$ . — Le chlorure et l'aniline réagissent énergiquement ; le produit de la réaction, purifié par cristallisation dans le xylène, se présente sous forme d'aiguilles fusibles à  $258-260^{\circ}$ .

L'acide anthraquinone carbonique donne difficilement des produits de substitution. Le brome ne l'attaque pas même à la température de  $200^{\circ}$ . L'acide nitrique ( $D=1.4$ ) est également sans action.

En revanche, sa dissolution sulfurique, additionnée d'acide nitrique  $D=1.5$ , est attaquée ; il se sépare une poudre jaune, que l'on traite par un alcali en dissolution étendue : le dérivé nitré seul se dissout, l'acide anthraquinone-carbonique inattaqué reste à l'état insoluble.

Le dérivé nitré a pour formule  $C^{14}H^6(AzO^3)O^2.CO^2H$ , il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles fusibles au-dessus de  $300^{\circ}$ . Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il fournit une matière colorante violette analogue à celle obtenue avec la nitro-anthraquinone.

G. DE B.

**Sur l'oxynaphtoquinone-imide (oximidonaphtol) et la naphtoquinone-imide (diimidonaphtol) ; par M. E. KRONFELD (1).**

L'oximidonaphtol a été préparé d'après les indications de Gräbe et Ludwig. Le produit est doué de propriétés analogues à celle de la  $\beta$ -anthraquinone-anilide. On a pu obtenir des sels assez bien caractérisés. En revanche, l'action des alcools sur le sel d'argent n'a pas donné lieu à la formation d'éther.

Ces propriétés s'accordent mieux avec la formule de Zincke  $C^{10}H^5(O)(AzH)(OH)$ , qu'avec celle proposée par Liebermann  $C^{10}H^5(O)(O)AzH^2$  ; en admettant cette dernière formule, le produit ne devrait pas jouir de propriétés acides.

L'auteur a fait agir la *p*-toluidine sur le diimidonaphtol  $C^{10}H^5(O)(AzH)(AzH)$ . Il a obtenu un corps ayant pour formule  $C^{10}H^5(O)(AzC^7H^7)(AzC^7H^7)$  qui cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 178°.

Ce corps est une base mono-acide faible. Les sels formés avec les acides énergiques sont doués d'éclat métallique. G. DE B.

**Sur les dérivés bromés du diimido-naphtol ; par M. E. KRONFELD (2).**

Le brome agit sur le diimidonaphtol (amido-naphtoquinone-imide) en scindant la molécule; on passe de la série de la naphthaline à celle de la benzène. Les produits formés sont des dérivés de l'acide phthalique.

A une dissolution chaude de chlorhydrate du diimidonaphtol, on ajoute peu à peu une dissolution de brome dans le bromure de potassium jusqu'à ce qu'il y ait un grand excès de brome. On laisse reposer pendant quelque temps ; il se dépose des cristaux jaunâtres ; on filtre et on distille avec la vapeur d'eau le liquide filtré. Il distille des lamelles blanches, et la dissolution bouillante dépose des cristaux jaunes.

L'auteur n'a étudié que les produits qui se séparent en premier lieu. On traite ce mélange par le chloroforme ; la partie soluble est exempte d'azote. On évapore le chloroforme et on fait bouillir avec de l'acide nitrique  $D = 1.4$  jusqu'à dissolution. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux volumineux d'un jaune clair, qu'on lave à l'eau et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce corps fond à 173° ; sa formule est  $C^9H^4Br^2O^2$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 713.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 715.



La partie insoluble dans le chloroforme est purifiée par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide nitrique bouillant qui est sans action sur cette substance. On obtient ainsi de fines aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 213°. A 209° il y a déjà dégagement de brome. Ce corps a pour formule  $C^{10}H^6Br^3AzO^3$ . Il jouit de propriétés acides ; toutefois les alcalis caustiques et carbonatés le décomposent très facilement en bromoforme et ammoniaque et en acide phtalique. En opérant à froid, il n'y a pas de formation d'ammoniaque et on obtient de la phtalimide.

L'eau agit à 130-140° d'une manière analogue.

On obtient de l'ammoniaque, de l'acide phtalique et du bromoforme ; à l'ébullition, le corps se scinde nettement en phtalimide et en bromoforme d'après l'équation :



Toutefois la présence de l'oxyde de carbone ou d'acide formique qui aurait pu prendre naissance par fixation ultérieure d'eau n'a pas été constatée avec certitude.

Le tribromure traité par l'aniline se décompose avec élimination de bromoforme.

Chauffé à son point de fusion il perd du brome ; il se dégage en outre de l'acide bromhydrique et de l'acide carbonique. Le résidu brun purifié par cristallisation dans l'alcool en présence de noir animal, forme de fines aiguilles solubles dans le chloroforme, fusibles à 237°. Le rendement est peu élevé.

Il est préférable de chauffer à 140° le tribromure avec de l'acide sulfurique, jusqu'à cessation du dégagement de brome ; on précipite par l'eau et on purifie le produit par cristallisation dans l'acide acétique. Finalement on peut obtenir cette substance en chauffant le tribromure avec de l'alcool à 100°. D'après l'analyse, ce corps a pour formule  $C^9H^6Br^3AzO$ . Il résiste beaucoup mieux que le tribromure à l'action des alcalis qui ne le décomposent que par une ébullition prolongée.

On obtient ainsi un corps doué de propriétés acides qui n'a pas été étudié. Ce dibromure, chauffé avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'une goutte prélevée sur la masse ne précipite plus par l'eau fournit de l'acide phtalique. Il se dégage en même temps du brome, de l'acide bromhydrique et de l'anhydride carbonique.

L'auteur attribue au tribromure la formule de structure sui-

vante :  $\text{CBr}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C}(\text{AzH}) \cdot \text{COOH}$  ; par l'action de l'eau il se forme en premier lieu le corps  $\text{COOH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C}(\text{AzH}) \cdot \text{COOH}$ , qui est peu stable, n'a pu être isolé, et se scinde très facilement en eau, en oxyde de carbone et en phtalimide. G. DE B.

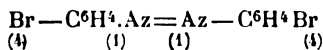
**Sur la transposition moléculaire des dérivés hydrazoïques ;**  
par M. G. SCHULTZ (1).

*Acétylamidoazobenzine*  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az} = \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AzH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$ . — On dissout l'amidoazobenzine dans l'anhydride acétique ; il y a dégagement de chaleur. Par le refroidissement, le dérivé acétylé cristallise en aiguilles jaunes, soyeuses. Une solution ammoniacale de ce corps, traitée par  $\text{H}^2\text{S}$ , fournit un corps hydrazoïque, qui cristallise en lamelles blanches, fusibles à  $146^\circ$ , avec décomposition. Par l'action du chlorure stanneux, on obtient de l'aniline et de la p.-phénylènediamine.

*Base dérivée de la p.-dichloroazobenzine*. — On laisse reposer pendant quelques jours de la p.-dichloroazobenzine, de l'alcool et du chlorure stanneux additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. Lorsqu'une goutte additionnée d'eau ne produit plus de précipité, on précipite l'étain par  $\text{NaOH}$ , on filtre, on évapore, et on reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu ; on précipite la base par l'ammoniaque. En répétant encore une fois cette opération et en faisant cristalliser la substance dans l'alcool, on obtient des lamelles argentines, fusibles à  $60^\circ$ . Ce corps se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré ; le chlorure ferrique le colore en rouge sang, le chlorure de chaux en jaune.

*Base dérivée de la m.-dichloroazobenzine*. — On traite par l'acide sulfurique fumant la m.-dichloroazoxybenzine ; il se forme une petite quantité de m.-dichloroazobenzine et beaucoup de m.-dichlorooxyazobenzine, qui cristallise en lamelles brunes, fusibles à  $114-115^\circ$ . La m.-dichloroazobenzine, traitée à froid par le chlorure stanneux, fournit le diamidodiphényle dichloré, fusible à  $163^\circ$ .

*Base dérivée de la p.-dibromoazobenzine*



— On l'obtient en chauffant avec de la soude alcoolique et de la poudre de zinc de la nitrobenzine p.-bromée. Purifiée par distilla-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 463.

tion dans l'alcool, elle se présente sous forme d'aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 205°. Cette substance, traitée à froid par  $\text{SnCl}_2$ , fournit le diamidophényle dibromé, fusible à 108°, à côté d'une certaine quantité d'aniline bromée.

Le dibromodiamidodiphényle, traité par l'acide nitreux, fournit un corps azimidé  $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{Az}^3\text{Br}^2$ , qui cristallise en aiguilles violettes, fusibles à 206°.

*Base dérivée du benzolazo-p.-toluène*  $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^5$ .

— On prépare ce corps en additionnant de p.-diazotoluène une dissolution d'aniline. On obtient d'abord l'amidobenzine-azo-p.-toluène  $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}—\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}^2$ , que le nitrate d'éthyle transforme à l'ébullition en benzolazo-p.-toluène; on l'isole en l'entraînant par un courant de vapeur d'eau. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des lamelles orangées, fusibles à 63°. Ce corps, traité par  $\text{SnCl}_2$ , fournit de l'aniline, de la p.-toluidine, une base volatile avec les vapeurs d'eau, fusible à 116°, ainsi qu'une petite quantité d'une base non volatile avec les vapeurs d'eau, qui n'a pu être isolée à l'état de pureté.

*Base dérivée de l'o.-azotoluène (tolidine).*— On prépare l'o.-azotoluène en faisant bouillir du nitrotoluène avec de la poudre de zinc et la soude caustique. Ce corps forme des cristaux d'un rouge foncé, fusibles à 55°. Le dérivé hydrazoïque correspondant fond à 140°. En chauffant ce dernier avec de l'acide chlorhydrique, on obtient la tolidine (Petrieff). On peut également préparer cette substance en traitant l'o.-azotoluène avec du chlorure stanneux en dissolution alcoolique.

La tolidine cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 112°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau. Le *sulfite* est peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool. Le *dérivé acétylé* fond à 306° (corr. 315°) et se sublime à une température élevée. Si après l'action de  $\text{SnCl}_2$  sur l'o.-azotoluène on distille l'alcool et qu'on soumet le résidu à l'action d'un courant de vapeur d'eau, il passe une substance solide, jaunâtre, qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool étendu, se présente sous forme de longues aiguilles, fusibles à 59°. Ce corps est peut-être constitué par une espèce de *carbazol*.

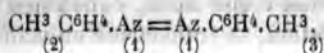
Lorsqu'on traite la tolidine en dissolution alcoolique par de l'acide nitreux, on obtient divers produits; le corps qui domine dans le mélange est peu soluble dans l'alcool; il cristallise dans

l'acide acétique en lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 287°. Les eaux mères alcooliques renferment un corps oxygéné exempt d'azote et un hydrocarbure. Le premier cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles à 153°; il est constitué probablement par l'éther diéthylique du dioxydicrésyle  $[C^6H^3(CH^3)OC^2H^3]^2$ . Quant à l'hydrocarbure, il constitue un liquide d'un jaune clair, bouillant à 280-281°, qui, par oxydation, fournit de l'acide isophthalique. On a probablement affaire à un *dierésyle*. Par oxydation ménagée au moyen de la quantité de  $CrO_3$  en dissolution acétique, on obtient un acide diphénylédicarbonique, fusible à 193°.

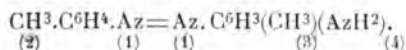
Le perbromure de tolidine décomposé par l'alcool bouillant, fournit un bromure qui, par oxydation, se transforme en acide bromo-métatoluique  $C^6H^3(E)(CO^2H)_2(CH^3)_2$ , fusible à 205°.

Ce fait et la formation d'acide isophthalique prouvent que dans la transformation de l'*o*-hydrazotoluène les groupes amidés sont en *para*, par rapport aux deux carbones des deux noyaux reliés entre eux.

*Tolidine dérivée de l'o-toluène-azo-m-toluène*



— On traite l'*o*-toluidine par l'acide nitreux, de manière à la transformer en amido-azotoluène



Ce dernier cristallise en prismes à reflets noir bleu, fusibles à 100°; le dérivé acétylé cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 185°. Le dérivé amidoazoïque est laissé pendant plusieurs jours en contact avec une dissolution d'acide nitreux dans l'alcool; on distille l'alcool, on ajoute de l'eau et de la soude caustique, et on entraîne le corps formé par un courant de vapeur d'eau; on épuise par l'éther le liquide aqueux; la dissolution éthérée est traitée à plusieurs reprises par de l'acide chlorhydrique, qui enlève le dérivé amidoazoïque inattaqué. On obtient, en définitive, une huile rouge, soluble dans l'alcool et l'éther; la distillation le décompose. Traité par le chlorure stanneux, il se transforme en *o-m-tolidine*, dont le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau; le *sulfate*, en revanche, est peu soluble. L'acide nitreux en dissolution alcoolique transforme cette base en un di-

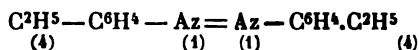
crésyle bouillant à 270°. Oxydé par  $\text{CrO}_3$ , cet hydrocarbure fournit de l'acide isophtalique.

*Tolidine dérivée du p.-azotoluène.* — On obtient le p.-azotoluène en faisant bouillir en dissolution alcoolique du p.-nitrotoluène avec de la potasse et de la poudre de zinc. Ce corps, laissé en contact pendant quelques jours avec une dissolution de chlorure stanneux additionnée d'alcool, se transforme en une tolidine que l'acide nitreux transforme en *dicrésyle*, fusible à 91°. Ce dicrésyle, oxydé par  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}_7$  et  $\text{H}^2\text{SO}_4$ , fournit un acide insoluble dans l'eau, fusible à 273°.

*Base dérivée de l'o.-azoéthylbenzine.* — L'o.-azoéthylbenzine, préparée avec l'éthylbenzine orthonitrée, d'après la méthode usuelle, fond à 46°,5. Traitée par l'alcool et le chlorure stanneux,

elle fournit une *base diphenylique*  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5.\text{C}^6\text{H}_5.\text{AzH}^2 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5.\text{C}^6\text{H}_5.\text{AzH}^2 \end{array}$  qui n'a pu être obtenue à l'état cristallisé. Son *dérivé acétylé* fond à 307° et se sublime presque immédiatement en aiguilles blanches. Traitée par l'acide nitreux, la base fournit une substance jaune *azotée*, un *éther diéthylique*  $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{C}^2\text{H}_5)^2(\text{OC}^2\text{H}_5)^2$ , fusible à 120°, ainsi qu'une petite quantité d'une huile, constituée par un hydrocarbure qui, par oxydation, se transforme en acide isophtalique.

*Base dérivée de la p.-azoéthylbenzine*



— Ce corps se prépare en partant de la p.-nitroéthylbenzine. Il cristallise en lamelles ou en prismes orangés, fusibles à 63°; il bout au-dessus de 340° en donnant une vapeur rouge.

La p.-azoéthylbenzine, traitée à froid par le chlorure stanneux, fournit un mélange de *p.-éthylbenzine* et d'une *base diphenylique*. La première est enlevée à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. Le *sulfate* est soluble et se colore en rouge à l'air. La base libre, qui paraît très instable, n'a pu être isolée à l'état de pureté.

*Base dérivée du m.-azoxylène.* — Le nitroxylène provenant du métaxylène pur, transformé en dérivé azoïque, ne donne qu'un faible rendement en azoxylène (5-6 0/0). Ce corps cristallise en aiguilles d'un rouge brique, fusibles à 126°. Traitée par  $\text{SnCl}_2$ , il fournit abondamment de la xylidine et une très petite quantité d'une base qui n'a pu être isolée à l'état de pureté.

*Azomésitylène.* — En traitant le nitromésitylène par la potasse et le zinc en poudre, on n'obtient que de la mésidine. En général, la transformation des dérivés nitrés en dérivés azoïques a lieu de plus en plus difficilement à mesure qu'on s'élève dans la série. Heureusement, il existe un procédé de préparation de ces corps qui s'applique avec succès aux homologues supérieurs de la nitrobenzine. Cette méthode consiste à oxyder l'amine par le ferricyanure de potassium. La préparation de l'azomésitylène s'effectue de la manière suivante :

On dissout une partie de mésitylène dans 4 parties d'acide acétique; on ajoute une partie de  $\text{HAzO}_3$  fumant et on chauffe une heure et demie au réfrigérant à reflux. On ajoute de l'eau, on décolorante, on additionne de soude caustique et on distille avec la vapeur d'eau. Le nitro-mésitylène est entraîné et se solidifie dans le réfrigérant. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce dérivé nitré, réduit d'après les méthodes usuelles, fournit la mésidine, qu'on transforme en azomésitylène de la manière suivante : on dissout dans l'eau 5 grammes de chlorhydrate de mésidine et on ajoute peu à peu une dissolution de 10 grammes de potasse et 40-50 grammes de ferricyanure de potassium. Il se forme une huile qui ne tarde pas à se solidifier; on filtre, on lave à l'eau et à l'acide chlorhydrique étendu et on purifie par cristallisation dans l'alcool. L'azomésitylène cristallise en longues aiguilles, fusibles à  $75^\circ$ . Traité par  $\text{SnCl}_2$ , il ne fournit que de la mésidine.

L'auteur a essayé, quoique sans succès, de transformer l'amido-azonaphtaline, fusible à  $83^\circ$ , la nitronaphtaline et la nitroquinoléine, fusible à  $88^\circ$ , en dérivés azoïques. Il ne se forme que des corps résineux noirs, insolubles dans l'alcool et dans la ligroïne.

G. DE B.

**Sur quelques réactions du triphénylméthane bromé ;**

par **M. K. ELBS** (1).

*Action du sulfocyanure d'ammonium.* — Une dissolution alcoolique de ce réactif, chauffée avec du triphénylméthane bromé en solution dans le sulfure de carbone, réagit en donnant un sulfocyanure de triphénylméthane. Ce corps se dépose sous forme d'un précipité brun clair, en ajoutant de l'eau à la solution alcoolique débarrassée, par évaporation, du sulfure de carbone. Purifié par cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool, il se présente sous forme de cristaux rougeâtres doués d'éclat ada-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 700.

mantin, fusibles à 137°. Cette substance est douée d'une stabilité remarquable; elle peut être distillée sans qu'il y ait décomposition et résiste même au carbonate de soude chauffé au rouge.

*Action du sulphydrate et du sulfure de potassium.* — On a obtenu au moyen de ces corps des substances bien cristallisées, dont l'auteur poursuit l'étude.

*Action du cyanure de potassium.* — On obtient du triphényl-acétonitrile  $(C^6H^5)_3C.CAz$  qui, réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, se transforme lentement en chlorhydrate de triphényl-éthylamine  $(C^6H^5)_3C.CH^2AzH^2$ . Ce sel est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool; il cristallise en aiguilles, fusibles à 247°. La base libre, obtenue par décomposition du chlorhydrate avec la potasse, fond à 116° et cristallise très facilement. Le chloroplatinate se sépare, par le refroidissement de sa solution alcoolique, en aiguilles d'un jaune orange.

La triphényléthylamine se distingue de son homologue inférieur, la triphénylméthylamine  $(C^6H^5)_3C.AzH^2$ , par une remarquable stabilité.

*Action des métaux sur le bromure de triphénylméthane.* — Le sodium n'attaque pas ce corps. En revanche, si on le fond avec du magnésium en poudre, on remarque un abondant dégagement de HBr et on obtient surtout du phénylène-diphénylméthane. Le cuivre, chauffé avec du triphénylméthane bromé, ne donne lieu qu'à un faible dégagement de HBr. On obtient un mélange de plusieurs corps qui cristallisent facilement.

*Action du chlorure d'aluminium.* — Ce corps réagit à chaud sur une dissolution benzinique de triphénylméthane bromé. On obtient du triphénylcarbinol à côté de résines de couleur jaune.

G. DE B.

#### Sur les dérivés amidés du triphénylméthane :

par M. K. ELBS (1).

*Triphénylméthylamine*  $(C^6H^5)_3CAzH^2$ . — Ce corps a déjà été mentionné par l'auteur dans un mémoire précédent (*Bull.*, t. 41, p. 70). On fait passer un courant d' $AzH^3$  à travers une dissolution benzinique de  $(C^6H^5)_3CBr$ . On distille avec la vapeur d'eau; le bromure d'ammonium formé reste en dissolution et l'amine libre reste sous forme d'une huile jaunâtre, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. Le rendement atteint 90 0/0 du rendement

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 701.

théorique. En mélangeant des dissolutions étherées de la base et l'acide oxalique, on obtient un précipité blanc, formé de l'oxamate. Ce corps est peu soluble dans l'alcool, même à chaud; il cristallise en cristaux grenus, fusibles à 253°.

L'acide sulfurique fumant transforme la base en un dérivé sulfoné. Le chlorure de benzyle fournit de la benzyltriphénylméthylamine  $C^7H^7AzH.C(C^6H^5)^3$ , dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 249°. L'ammoniaque fournit la base libre. Elle cristallise en prismes fusibles à 110°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

*Phényl-triphénylméthylamine*  $C^6H^5AzH.C(C^6H^5)^3$ . — On ajoute de l'aniline en excès à une dissolution benzinique de  $(C^6H^5)^3CBr$ . On distille l'excès d'aniline et la benzine à l'aide d'un courant de vapeur d'eau; le produit formé, insoluble, est purifié par cristallisation. On obtient des prismes incolores, fusibles à 146°. La dissolution étherée, additionnée d'un excès de nitrate d'amyle, fournit un *corps nitrosé*  $C^6H^5.Az(AzO).C(C^6H^5)^3$ . Ce corps se décompose très rapidement à l'état impur. Chauffé brusquement, il étone avec violence. Il fond à 156° en se décomposant. Ce corps est peu soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, presque insoluble dans l'éther. Le chlorure de platine le décompose en triphénylcarbinol et en chloroplatinate de diazobenzine  $[C^6H^5.Az=AzCl]^2PtCl^4$ . L'aniline dissout facilement ce dérivé nitrosé; en ajoutant du chlorure de zinc et en chauffant, il se forme un produit basique de couleur bleue, qu'on sépare de l'aniline par distillation avec la vapeur d'eau. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles à reflets métalliques, qui se dissolvent en rouge intense dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré scinde la phényl-triphénylméthylamine en sulfate d'aniline et en triphénylcarbinol; si on remplace l'acide sulfurique ordinaire par l'acide fumant et qu'on ne dépasse pas 60°, on obtient un acide tétrasulfoné  $(C^6H^4)^3C.AzH.C^6H^4(SO^3H)^4$  dont le sel de baryum est très soluble dans l'eau; une dissolution aqueuse de ce sel versée dans l'alcool donne un précipité blanc cristallin du sel à l'état de pureté. L'acide libre est incolore; les dissolutions alcalines sont orangées.

En traitant au bain-marie le sel de baryum par l'acide acétique étendu et le nitrate de sodium, la totalité du baryum est éliminée à l'état de sulfate. Il reste dans la liqueur un sel sodique très so-



luble, qui cristallise par évaporation et qui déflagre lorsqu'on le chauffe.

L'o.- et la *p*-crésyl-triphénylméthylamine

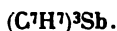


ont été étudiées par M. Wittich; on les obtient comme le dérivé phénylique. Le dérivé ortho cristallise en prismes fusibles à 142°; le dérivé para fond à 177°. Il donne un dérivé nitrosé qui cristallise en prismes jaunâtres, fusibles à 145-148° en se décomposant. Il ne déflagre pas lorsqu'on le chauffe.

G. DE B.

Sur les crésylstibines; par MM. A. MICHAELIS  
et U. GENSSEN (1).

L'action du sodium sur un mélange de chlorure d'antimoine et de bromotoluène brut ne donne que des produits résineux. Il faut partir d'un des trois monobromotoluènes purs et opérer sur une solution de 1 molécule  $\text{SbCl}^3$  et de 3 molécules  $\text{C}^7\text{H}^7\text{Br}$  en dissolution dans la benzine pure. On y ajoute trois fois la quantité théorique de sodium coupé en laines. Le mélange s'échauffe peu à peu, de sorte qu'il faut refroidir. Après huit heures de contact, on chauffe au bain-marie puis on sépare la partie solide et l'on distille la benzine. Le résidu se prend par le refroidissement en une masse cristallisée à peu près blanche de *paracrésylstibine*



Ce corps cristallise dans l'éther en grandes tables brillantes, transparentes, fusibles à 127°,5, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther du pétrole.

Le *chlorure*  $(\text{C}^7\text{H}^7)^3\text{SbCl}^3$ , formé par addition, cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en prismes brillants, fusibles à 156°,5. Le *bromure* fond à 233-234°; l'iodure à 182°,5. L'*oxyde*  $(\text{C}^7\text{H}^7)^3\text{SbO}$ , obtenu en traitant le bromure par la potasse alcoolique, est une masse amorphe blanche, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans la benzine; il fond à 233°,5: la benzine l'abandonne en petites aiguilles blanches. Lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution acétique chaude de l'oxyde et qu'on laisse refroidir, il se dépose des cristaux déliés, fusibles à 169°,5 de l'*hydrate de paracrésylstibine*  $(\text{C}^7\text{H}^7)^3\text{Sb}(\text{OH})^3$ .

L'*orthocrésylstibine* n'a encore été obtenue que sous forme d'un liquide épais. Son *bromure* est une poudre cristalline fusible

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 924.

à 210°; ce point de fusion s'abaisse à 178° après plusieurs cristallisations.

La *métacrésylstibine* cristallise dans l'alcool éthéré en grandes tables fusibles à 64°,5. Son *bromure* fond à 113°; il est beaucoup plus soluble dans l'éther que ses isomères.

ED. W.

**Sur l'oxyde de nitro- et d'amido-triphénylphosphine;**

par MM. A. MICHAELIS et H. V. SODEN (1).

Lorsqu'on introduit la triphénylphosphine étendue de 4 volumes d'éther dans l'acide azotique fumant, elle s'y dissout avec élévation de température. La solution versée dans l'eau froide fournit une masse cristalline qui est un mélange d'azotate et d'hydrate de triphénylphosphine:  $(C^6H^5)^3P(AzO^3)^2$  et  $(C^6H^5)^3P(OH)^2$  qui se convertit peu à peu entièrement en hydrate au contact de l'air. On obtient l'azotate plus pur, sous la forme d'une masse cristalline jaune lorsqu'on évapore au bain-marie la solution nitrique de triphénylphosphine. Après 8 jours de repos sur la chaux, il offre la composition d'un sous-azotate  $(C^6H^5)^3P < \begin{smallmatrix} AzO^3 \\ OH \end{smallmatrix}$  et fond alors à 75°.

Il n'y a nitration du groupe phényle que lorsqu'on emploie le mélange nitrosulfurique; mais comme la triphénylphosphine se trouve toujours oxydée en même temps, il vaut mieux employer directement l'oxyde qu'on obtient aisément en traitant la phosphine successivement par le brome et par la soude. Cet oxyde distille au delà de 360°. On introduit l'oxyde avec précaution dans un mélange de 10 parties d'acide azotique fumant et de 25 parties  $SO^4H^2$ , en maintenant la température à 15°; on verse ensuite la solution dans l'eau froide; on lave les flocons jaunes qui se précipitent et on les épuise par l'alcool bouillant. Celui-ci dissout un produit visqueux jaune et laisse une poudre cristalline dense qu'on purifie par cristallisation dans un mélange d'acide acétique et d'alcool. On obtient ainsi des aiguilles jaunâtres qui constituent l'oxyde de *trinitrophénylphosphine*  $[C^6H^3(AzO^2)]^3PO$ . Ce corps est peu soluble dans l'acide acétique froid, plus soluble dans l'acide bouillant et presque insoluble dans les autres véhicules. Il fond à 243°, puis fait explosion.

L'étain et l'acide chlorhydrique réduisent lentement à froid le dérivé nitré et le convertissent en dérivé *amidé*  $(C^6H^4.AzH^2)^3PO$  qu'on sépare par la soude après avoir précipité l'étain par  $H^2S$ ,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 921.

puis qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce corps cristallise en prismes d'un blanc de neige, un peu solubles dans l'eau chaude, tout à fait insolubles en présence de la soude. Il se dissout facilement dans l'alcool bouillant et dans l'acétone. Il fournit des sels solubles d'apparence gommeuse.

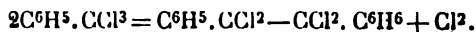
Cette base fournit un *dérivé acétylé* ( $C^6H^4.AzHC^2H^3O$ ) $_3PO + H^2O$  lorsqu'on la dissout dans l'anhydride acétique. On précipite par l'éther et on fait cristalliser le produit dans l'acide acétique faible; il fond à 187°,5. Le *dérivé benzoylé* ( $C^6H^4.AzHC^7H^3O$ ) $_3PO$  est une poudre cristalline, fusible vers 180°, qu'on obtient en traitant l'oxyde amidé par le chlorure de benzoyle.

La solution chlorhydrique de la base fournit par l'action du brome un précipité blanc qui paraît être un dérivé dibromé.

ED. W.

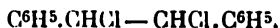
**Action du cuivre sur les dérivés chlorés du toluène dans la chaîne latérale; par M. A. ONUFROWICZ (1).**

*Trichlorure de benzényle.* — En faisant chauffer ce corps à 100° avec son poids de cuivre réduit, l'auteur a obtenu le *tétrachlorure de tolane*, suivant l'équation :



Ce fait est en désaccord avec celui annoncé il y a deux ans par M. Hanhart, qui a obtenu ainsi le dichlorure de tolane (il employait 100 parties de cuivre pour 40 parties de chlorure de benzényle). La divergence s'explique aisément, M. Hanhart ayant distillé son produit, opération qui décompose le tétrachlorure de tolane en produisant le dichlorure. En outre, le cuivre réduit agit de la même manière lorsqu'il est en excès.

Le *dichlorure de benzylène*  $C^6H^5CHCl^2$ , traité de même par son poids de cuivre réduit, fournit le *chlorure de stilbène*



*Chlorure de benzyle.* — La réaction qui devait conduire au dibenzyle n'a fourni à M. Zincke que des produits résineux. L'auteur n'a pas observé de réaction à 100°. Vers 160° en tubes scellés, il se produisit un liquide à fluorescence bleue, qui fut soumis à la distillation fractionnée. Les dernières portions, passant entre 190 et 195° abandonnèrent par le refroidissement des cristaux fusibles à 35°, ayant l'odeur et la composition du *diben-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 833.

zyle  $C^6H^5.CH^2-CH^2.C^6H^5$ . Ayant opéré en vase ouvert, c'est-à-dire au contact de l'air, il se dégaga HCl et il se forma une matière résineuse, ainsi que l'avait observé M. Zincke. Par contre, dans une atmosphère d'acide carbonique sec, il se produisit du dibenzyle, comme en vase clos. Le même résultat fut observé dans l'oxygène sec, mais en diminuant la proportion de cuivre à la moitié ou au quart.

ED. W.

**Production artificielle d'un terpène :** par MM. Br. RADZI-ZEWSKI et J. SCHRAMM (1).

Pour arriver à ce but, les auteurs ont fait agir l'anhydride phosphorique sur l'oxy-isoamylamine pour lui enlever les éléments de l'eau et de l'ammoniaque.

L'amylène correspondant à l'alcool amylique de fermentation, c'est-à-dire l'isoamylène ou triméthyléthylène a été converti en chlorhydrine par l'action de l'acide hypochloreux (solution étendue de chlorure de chaux additionnée d'acide azotique très faible, puis distillée). Cette chlorhydrine fut ensuite convertie en oxy-amylamine d'après le procédé de Wurtz (t. 12, p. 187).

L'oxy-isoamylamine  $C^8H^{10}(OH)AzH^2$  est un liquide oléagineux, à réaction alcaline, distillant à 157-159°; densité à 14° = 0,9265; elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

La dioxamylamine  $(C^8H^9OH)^2AzH$ , obtenue en même temps, est visqueuse, très alcaline, bouillant à 249-251°; densité = 0,950; elle ne se concrète pas à -20°. Elle est soluble dans l'eau. Son chloroplatinate et son chloraurate sont amorphes.

L'anhydride phosphorique agit très énergiquement sur l'oxy-amylamine. Le produit de la réaction distille de 40 à 280°, mais la majeure partie passe de 150 à 170°. La portion de 155 à 165° présente la composition des terpènes  $C^{10}H^{16}$ ; elle possède l'odeur de l'essence de térébenthine et s'oxyde à l'air en devenant de plus en plus épaisse. La portion distillant vers 200° est sans doute un sesquiterpène.

ED. W.

**Synthèse de dérivés de l'indol :** par MM. Em. FISCHER et O. HESS (2).

L'acide  $C^{10}H^{12}Az^2O^2$ , que MM. Fischer et Jourdan ont obtenu à l'aide de l'acide pyruvique et de la méthylphénylhydrazine se dédouble sous l'influence de HCl en  $AzH^3$  et en un nouvel

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 838

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 559.

acide  $C^{10}H^9AzO^2$  qui constitue un dérivé de l'indol. Chauffé au delà de son point de fusion, il perd  $CO^2$  et donne un composé basique  $C^9H^9Az$  ressemblant beaucoup à l'indol et que les auteurs envisagent comme un *méthylindol*  $C^6H^4 \begin{matrix} \text{AzH} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{CH}$ . L'acide  $C^{10}H^9AzO^2$  qui lui donne naissance en est le dérivé carboxylique. Les auteurs ont obtenu par la même voie l'éthylindol.

*Acide méthylindol-carbonique*  $C^{10}H^9AzO^2$ . — On dissout la méthylphénylhydrazine brute (réduction de la nitrosamine par la poudre de zinc et l'acide acétique) dans HCl étendu et on y ajoute la quantité correspondante d'acide pyruvique. L'acide méthylphénylhydrazine-pyruvique se sépare sous la forme d'une huile qui se concrète au bout d'un certain temps. On la broie et on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique au dixième; après quelque temps, l'acide méthylindolcarbonique se dépose en aiguilles peu colorées, qu'on fait cristalliser en plusieurs fois dans l'alcool bouillant. Cet acide fond à  $212^\circ$ , il est peu soluble dans l'eau bouillante; l'alcool bouillant, l'éther, la benzine le dissolvent aisément. Les acides minéraux le dissolvent avec une couleur rouge.

Chauffé brusquement, il distille en partie; maintenu au-dessus de  $212^\circ$  il se dédouble en  $CO^2$  et méthylindol.

*Méthylindol*. — C'est une huile jaune, distillant avec la vapeur d'eau, sa distillation sèche a lieu à  $239^\circ$ . Son odeur est faible et ne rappelle pas celle de l'indol. Le méthylindol ne se solidifie pas à  $-20^\circ$ . Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il se dissout dans HCl concentré, mais en est séparé par l'eau; il constitue donc une base très faible. Il colore le bois de pin, au contact de HCl, en rouge violet. Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique fumant rouge à son émulsion dans l'eau ou à sa solution acétique, il se produit une coloration rouge intense et, après quelque temps un précipité floconneux formé de divers produits dont l'un, insoluble dans l'alcool froid, cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles verdâtres, fusibles à  $237^\circ$ .

En traitant le méthylindol par une solution d'acide picrique dans la benzine ou l'éther, on obtient le *picrate*  $C^9H^9Az.C^6H^2(AzO^2)^3OH$  en belles aiguilles rouges, fusibles à  $150^\circ$ .

*Méthylpseudo-isatine*. — On n'a pas encore transformé l'indol en isatine par oxydation. L'oxydation correspondante de la méthylisatine peut avoir lieu, mais indirectement: l'hypochlorite ou l'hypobromite de sodium la convertit en un dérivé halogéné qui,

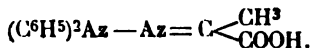
sous l'influence de la potasse alcoolique se transforme alors en acide méthylpseudo-isatique. Le dérivé bromé du méthylindol est une masse cristalline; on l'obtient plus facilement en dissolvant l'acide méthylindol-carbonique dans la soude étendue et y ajoutant peu à peu 4 parties 1/2 de brome dissous dans 200 parties d'eau et une quantité correspondante de soude. L'acide méthylindol-carbonique est dédoublé en perdant  $\text{CO}^2$ ; le dérivé bromé  $\text{C}^9\text{H}^6\text{AzBr}^2\text{O}$  (ou  $\text{C}^9\text{H}^7\text{AzBr}^2\text{O}$ ) se dépose en flocons cristallins ou en gouttelettes qui cristallisent bientôt. Il cristallise dans l'alcool chaud en tables limpides qui fondent à  $204^\circ$ . Traité par une solution alcoolique de soude, il se dissout et la solution, séparée du bromure de sodium formé, étant étendue d'eau, privée d'alcool par la distillation et sursaturée par  $\text{HCl}$  fournit une huile rouge qui cristallise bientôt, c'est la *méthylpseudo-isatine* impure; on la purifie par cristallisation dans l'éther, qui l'abandonne en belles aiguilles rouges fusibles à  $134^\circ$  et renfermant  $\text{C}^9\text{H}^7\text{AzO}^2$ .

La méthylpseudo-isatine se comporte comme le dérivé éthylé décrit par M. Baeyer. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune. Elle fournit une indophénine lorsqu'on la traite par la benzine et  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Elle s'unit directement à la phénylhydrazine en donnant un produit cristallisé, insoluble dans l'eau.

*Acide éthylindolcarbonique*  $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{AzO}^2$ . — On suit la même marche que pour le dérivé méthylé, en partant de l'éthylphénylnitrosamine, qu'on transforme en hydrazine; cette dernière est combinée à l'acide pyruvique et le dérivé obtenu est décomposé par  $\text{HCl}$  au vingtième. L'acide éthylindolcarbonique se sépare en aiguilles qui, après purification, sont incolores et fusibles à  $183^\circ$ . Il est plus soluble que le dérivé méthylé dans l'eau bouillante, dans l'alcool faible et dans la ligroïne bouillante; il est très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther et l'alcool absolu. Chauffé à  $190^\circ$  il perd  $\text{CO}^2$  et se convertit en *éthylindol*  $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Az}$ , qui ressemble au méthylindol; il bout environ  $8^\circ$  plus haut. Pour transformer l'acide éthylindol-carbonique en éthylpseudo-isatine on le traite par l'hypochlorite de sodium (l'hypobromite ne donna pas de bons résultats). Le dérivé chloré de l'éthylindol qui prend naissance est solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable en lamelles dans la ligroïne bouillante. Il fournit par l'action de la soude alcoolique, puis de  $\text{HCl}$ , une huile qui se concrète en tables rouges, fusibles à  $95^\circ$  et iden-

tiques évidemment avec l'éthylpseudo-isatine de M. Baeyer.

*Acide diphenyl-hydrazine pyruvique*,  $C^{15}H^{14}Az^2O^3$  ou



Cet acide se sépare en cristaux incolores lorsqu'on fait bouillir la diphenylhydrazine avec de l'acide pyruvique, en solutions éthérées. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches, fusibles à 145°; il est soluble dans la benzine bouillante et dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther; ses solutions sont jaunes. Pour le transformer en acide phénylindol-carbonique on le chauffe à 100° avec 10 fois son poids d'acide acétique cristallisable et le double de son poids de HCl fumant; on verse la solution rouge dans l'eau, on redissout le précipité dans la soude faible, on décolore par le noir animal et on précipite par HCl. L'acide phénylindol-carbonique cristallise dans l'alcool faible en aiguilles incolores, fusibles à 176°; il est très peu soluble dans l'eau bouillante. Chauffé à 200° il perd CO<sup>2</sup> et se transforme en une huile brune, évidemment le phénylindol, huile distillant avec la vapeur d'eau et supportant la distillation sèche.

ED. W.

**Recherches sur la chrysaniline; par M. R. ANSCHUTZ (1).**

*Diacétyle-chrysaniline*  $C^{19}H^{13}Az^3(C^2H^3O)^2$ . — On chauffe la chrysaniline brute à 140-160° pendant 8 à 12 heures, avec 2 parties 1/2 d'anhydride acétique. On verse le produit dans l'eau et l'on épuise par l'eau bouillante la résine qui se sépare. En ajoutant HCl à la liqueur filtrée chaude, on en sépare le chlorhydrate de la base acétylée en aiguilles microscopiques jaunes. La base libre, précipitée par la soude, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool avec une fluorescence violette. L'eau la précipite de sa solution alcoolique en aiguilles microscopiques.

Cette base est un dérivé diacétylé, ce qui paraît indiquer l'existence de deux groupes amidés dans la chrysaniline. Le chlorhydrate  $C^{19}H^{13}Az^3(C^2H^3O)^2.HCl$  est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans HCl étendu. Il teint la soie et la laine en jaune. L'azotate obtenu en décomposant le chlorhydrate par  $AzO^3Ag$ , cristallise par le refroidissement.

*Chrysaniline*  $C^{19}H^{15}Az^3$ . — On l'obtient pure en saponifiant le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 493.

dérivé acétylé par HCl bouillant, évaporant à sec, reprenant le résidu par l'eau bouillante et précipitant la base par l'acide azotique, l'azotate peu soluble est ensuite décomposé par la soude. La chrysaniline cristallise dans l'alcool faible en aiguilles prismatiques.

Le dérivé acétylé possède les mêmes propriétés basiques que la chrysaniline elle-même. Ce caractère a fait penser à l'auteur que le troisième atome d'azote possède dans cette base une position analogue à celle de l'azote dans la pyridine ou la quinoléine. Il a été amené par là à étudier l'oxydation de la chrysaniline. Le permanganate de potassium n'a fourni que de l'acide oxalique. Le mélange du bichromate et de  $\text{OS}^4\text{H}^2$  a conduit à un résultat plus précis. On a dissous la chrysaniline dans 9 parties  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et 14 parties d'eau et on y a ajouté peu à peu 6 parties de bichromate. En chauffant, il se produit une forte effervescence. Pour purifier le produit qui se dépose par le refroidissement, on l'a dissous dans la potasse et on y a ajouté du permanganate aussi longtemps que la couleur rouge du mélange vire au vert ; on a fait bouillir avec de l'alcool et on a précipité par HCl. Le précipité volumineux produit, après avoir été séché, est distillé avec un excès de chaux. Le produit distillé renfermait de l'*acridine* ainsi que d'autres bases. La solution chlorhydrique de ces bases, étant additionnée d'ammoniaque, fournit d'abord un mélange liquide ; mais après quelques jours, la solution se remplit de lamelles incolores, tandis qu'il se dépose une masse brune.

Le produit cristallin est sublimable, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fusible à 148-150° ; il est doué de caractères basiques. Il donne un picrate cristallisé, beaucoup plus soluble dans l'alcool que le picrate d'*acridine*.

*Amido-acridine*. — La nitracridine, fusible à 215°, donne par réduction ( $\text{Sn} + \text{HCl}$ ) un produit amidé fusible à 209° et cristallisable dans l'eau bouillante en fines aiguilles ; il se dissout dans l'alcool et dans l'éther avec une fluorescence verte. Le chlorhydrate est très soluble ; l'azotate cristallise en aiguilles étoilées ; le *picrate* cristallise dans l'alcool en petits prismes d'un rouge grenat.

ED. W.

Sur le picrate d'*acridine* : par M. R. ANSCHUTZ (1).

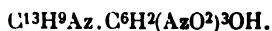
L'acide picrique est un réactif très caractéristique de l'*acridine* qu'il précipite en aiguilles microscopiques d'un jaune serin,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 438.



extrêmement peu solubles dans l'alcool bouillant. Le picrate d'acridine commence à fondre à 208°. Il est lentement décomposé par l'eau bouillante. Il est très peu soluble dans la benzine (10<sup>mg</sup> à 17°,5 en dissolvant 0<sup>gr</sup>,001). L'acridine peut servir à l'analyse des combinaisons picriques formées par les carbures aromatiques.

L'analyse du picrate d'acridine a conduit à la formule



ED. W.

**Action de l'acide persulfocyanique sur quelques monoamines aromatiques ;** par M. A. TURSINI (1).

*Monocrésylthiobiur et*  $CH^3.C^6H^4.AzH.CS.AzH.CS.AzH^2$ . —  
(1) (4)

On chauffe avec précaution 2 p. de paratoluidine et 1 p. d'acide persulfocyanique jusqu'à dissolution. On fait cristalliser après refroidissement dans l'alcool. On dissout les cristaux dans la soude et on précipite par l'acide chlorhydrique. Ainsi purifié, le corps fond à 155°. Il se dissout à chaud dans le perchlorure de fer. Par le refroidissement, il se dépose à l'état de chlorhydrate sous forme d'une poudre cristalline. Les thiobiurets possèdent les caractères acides. Les iodures alcooliques réagissent en introduisant dans le molécule un groupe alcoolique. Avec le phénylbiuret, on obtient un dérivé éthylé  $C^6H^5Az^3S^2.C^2H^5$ , fusible à 109°. Le crésylbiuret donne, dans les mêmes circonstances, un corps fusible à 134°. Ces dérivés éthylés, chauffés, répandent une odeur prononcée de mercaptan.

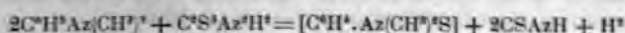
Le chlorure d'acétyle réagit à l'ébullition sur le crésylthiobiuret. On obtient un dérivé acétylé, qui cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 166°.

*Action de la diméthylaniline sur l'acide persulfocyanique.* — En chauffant 20 grammes d'acide persulfocyanique avec 30 grammes de diméthylaniline, il y a dissolution. Au bout de peu de temps, on remarque un abondant dégagement de gaz, et la masse se colore en vert foncé. On purifie par cristallisation dans l'alcool. On épuise les cristaux par l'éther, qui les dissout en partie. La partie soluble est constituée par une base fusible à 125°. Le résidu fusible à 168° n'est autre chose que le sulfocyanate de la base fusible à 125°. La base libre est soluble dans l'acide chlorhydrique. Le chloroplatinate est jaune et peu stable. Ce corps

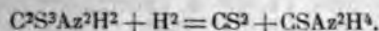
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 584.

a pour formule  $C^6H^3Az^2S$ ; il distille presque sans composition et est doué d'une stabilité remarquable. Il doit être envisagé comme de la thioaniline tétraméthylée  $[C^6H^4Az(CH_3)]$ .

Les sels sont assez instables. Les plus caractérisés sont le sulfocyanate mentionné plus haut et le picrate; ce dernier cristallise en belles aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, qui ont pour formule  $[C^6H^4.Az(CH_3)_2]^+S^-$   $C^6H^2(AzO^2)^3OH$ . La réaction qui donne naissance à la tétraméthylthioaniline peut être exprimée par l'équation



L'hydrogène réagit sur l'acide persulfocyanique avec formation de  $CS^2$  et de sulfocyanate d'ammonium



En effet, dans l'action de l'acide persulfocyanique sur la diméthylaniline, on a pu constater la formation de  $CS^2$ ,  $H^2S$  et  $AzH^3$ ; les deux dernières substances sont dues probablement à l'action de la chaleur sur le sulfocyanure formé en premier lieu.

G. DE B.

#### Sur les acides oxyphénylacétiques isomériques :

par M. H. SALKOWSKI (1).

L'auteur a cherché à préparer les acides oxyphénylacétiques en partant du cyanure de benzyle. On soumet ce corps à la nitration, on réduit et on transforme le dérivé amidé en dérivé oxyhydraté par l'action de l'acide nitreux et de l'eau.

En ajoutant du cyanure de benzyle à 5 parties d'acide nitrique fumant  $D = 1.5$ , il se forme surtout le dérivé para-nitré à côté de très peu d'ortho et de méta. On les sépare par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique. Le para se sépare d'abord, puis l'ortho, et en dernier lieu le méta.

*Cyanure de p.-oxybenzyle*  $C^6H^4(OH)_{(1)}(CH^2CAz)$ . — Obtenu au moyen du dérivé amidé et d'acide nitreux, il cristallise en lamelles volumineuses fusibles à  $69-70^\circ$ . Le chlorure ferrique colore en violet les dissolutions aqueuses de ce corps. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il est saponifié et fournit de l'acide p.-oxyphénylacétique fusible à  $148^\circ$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 504.

*Cyanure de m.-nitrobenzyle.* — Ce corps forme des cristaux volumineux, fusibles à 61°. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il fournit de l'acide m.-nitrophényl-acétique, fusible à 120°. Réduit par Sn et HCl, il donne le cyanure de m.-amidobenzyle, qui constitue une huile ne se solidifiant pas même à -17°. Ce corps, traité par l'acide nitreux et l'eau bouillante, se transforme quantitativement en *cyanure de m.-oxybenzyle*  $(\text{C}^8\text{H}^4(\text{OH})(\text{CH}^2\text{CAz}))^{(1)(2)}$  fusible à 52-53°. On obtient l'acide correspondant en chauffant le cyanure avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit pur cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 129°.

*Cyanure d'o.-nitrobenzyle.*  $(\text{C}^8\text{H}^4(\text{AzO}^2)(\text{CH}^2\text{CAz}))^{(1)(2)}$  cristallise en prismes rhombiques volumineux, fusibles à 84°. Par saponification, il fournit l'acide o.-nitrophénylacétique, fusible à 141°.

Le cyanure nitré, soumis à l'action de Sn et HCl, fournit une masse cristallisée blanche, d'un chlorostannate, d'où on n'est pas parvenu à isoler la base à l'état de liberté. La liqueur débarrassée d'étain par l'hydrogène sulfuré a été chauffée avec 3 fois la quantité théorique de nitrite à l'ébullition. Il se forme une substance amorphe de couleur brune, et l'éther enlève au liquide filtré un corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 139°, et qui paraît avoir pour formule  $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}$ . On n'a donc pas affaire à du cyanure d'o.-oxybenzyle. Cette substance chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré perd de l'ammoniaque, et fournit un corps incolore qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles enchevêtrées, solubles dans les alcalis, fusibles à 254°, en se décomposant. La solution alcoolique étendue n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

L'analyse de ce produit conduit à la formule  $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^4$ . Cette même substance prend naissance par l'action de la potasse alcoolique sur le corps  $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2()$ .

G. DE B.

**Sur les xylènes de goudrons de houille d'Angleterre et d'Ecosse;**  
par M. J. LEVINSTEIN (1).

On admet généralement que les xylènes anglais ne renferment pas de dérivé ortho. L'auteur a prouvé par des analyses de nombreux produits commerciaux qu'il n'en était point ainsi.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 444.

Pour saisir le principe de la méthode de dosage employée, nous rappellerons que l'o.- et le p.-xylène sont oxydés par l'acide nitrique étendu et bouillant, tandis que le m.-xylène reste inattaqué (Jawildawer et Brückner). D'autre part, Jacobsen a montré que l'acide sulfurique concentré transforme à froid le m.- et l'o.-xylène en acides sulfonés, tandis que le p.-xylène reste inattaqué.

Le xylène brut est un mélange de xylène et d'hydrocarbure de la série grasse bouillant à la même température. Le dosage des différents corps qu'il renferme peut être effectué de la manière suivante :

*Dosage du m.-xylène.* — On fait bouillir pendant une demi-heure à une heure, 100 centimètres cubes de xylène avec 40 centimètres cubes d'acide nitrique  $D = 1,4$  et 60 centimètres cubes d'eau. Lorsque les vapeurs rouges cessent de se dégager, l'opération est achevée.

On décante, on lave avec la soude et on distille avec la vapeur d'eau; on mesure l'hydrocarbure entraîné et on agite pendant une demi-heure avec 1 vol.  $1/2$  d'acide sulfurique concentré; le méla-xylène se transforme en dérivé sulfoné. Les hydrocarbures gras restent inattaqués.

*Dosage du p.-xylène.* — On agite pendant une demi-heure 100 centimètres cubes de xylène brut, avec 120 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré (1); le mélange inattaqué de p.-xylène et d'hydrocarbures gras est mesuré et traité par 1 volume d'acide sulfurique fumant à 20 0/0 d'anhydride. Le p.-xylène se dissout; les hydrocarbures restent inattaqués; la différence de volume donne le p.-xylène.

En déduisant de la quantité totale la quantité de p.-xylène, de m.-xylène et d'hydrocarbures gras trouvée, on a l'o.-xylène.

Il est clair que si on emploie des produits très impurs, la détermination de l'o.-xylène est inexacte.

Dans ce cas, on transforme les acides m.-xylène et o.-xylène-sulfoniques en sels de soude que l'on sépare par cristallisation. Le dérivé ortho, beaucoup moins soluble, cristallise le premier.

Cette méthode est bien supérieure à la simple détermination des points d'ébullition, qui ne donne quelquefois que des rensei-

(1) Si cette quantité d'acide sulfurique ne suffisait point, ce dont on s'assure en examinant si l'hydrocarbure qui reste, colore une nouvelle quantité d'acide en brun, il faudrait répéter l'opération.

gnements insuffisants, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

| N <sup>os</sup><br>d'ordre. | Origine.                      | Densité<br>à 19°. | Point d'ébullition,<br>le thermomètre<br>plongeant<br>dans le liquide. | M.-<br>xylène | Para. | Ortho. | Hyd.<br>gras. |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------|-------|--------|---------------|
| 1                           | Anglais.                      | 0,8629            | 131-140*                                                               | 87            | 6     | 4      | 3             |
| 2                           | —                             | —                 | 140-143                                                                | 87            | 4     | 6      | 3             |
| 3                           | —                             | —                 | 141-145                                                                | 83            | 5     | 7      | 5             |
| 4                           | —                             | 0,866             | 138-141                                                                | 79            | 3     | 15     | 3             |
| 5                           | Écossais.                     | 0,8574            | 134-140                                                                | 72            | 8     | 12     | 8             |
| 6                           | —                             | —                 | 139-141                                                                | 70            | 5     | 15     | 10            |
| 7                           | Mélange d'anglais et d'écoss. | 0,8605            | 131-141                                                                | 81            | 10    | 3      | 6             |
| 8                           | —                             | —                 | 136-142                                                                | 86            | 6     | 4      | 4             |
| 9                           | —                             | 0,8613            | 136-141                                                                | 86            | 6     | 2      | 6             |
| 10                          | —                             | —                 | 140-141                                                                | 86            | 3     | 5      | 6             |
| 11                          | —                             | 0,8600            | 136-142                                                                | 85            | 6     | 3      | 6             |
| 12                          | Xylène de gaz.                | —                 | 138-144                                                                | 47            | 8     | 13     | 26            |

Les hydrocarbures gras, ont pour densité 0,7407 et passent à 145-151°.

*Préparation du p.-xylène à l'état de pureté.* — Pour obtenir rapidement du p.-xylène pur, l'auteur propose de distiller avec la vapeur d'eau le mélange d'hydrocarbure gras, et de p.-xylène obtenu par le traitement à l'acide sulfurique. Ce qui passe en premier lieu est constitué par du p.-xylène presque pur ; on le soumet à l'action d'un mélange réfrigérant, on exprime à froid et on distille le produit solide. La portion distillant au-dessous de 138° est constituée par du p.-xylène pur.

G. DE B.

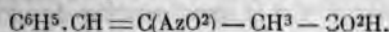
**Action de l'acide nitrique sur l'acide phénylisocrotonique :**

par M. H. ERDMANN (1).

On ajoute peu à peu 10 grammes d'acide phénylisocrotonique à 100 grammes d'acide nitrique fumant refroidi au-dessous de 0°. On laisse reposer pendant une heure ; on verse sur de la glace, on filtre rapidement et on dessèche sur une plaque poreuse ; le corps ainsi obtenu se dissout en partie dans le carbonate de soude étendu. L'acide précipité de cette dissolution est un corps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 412.

très instable qui n'a pu être isolé à l'état de pureté  
constitué probablement par un acide nitré

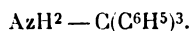


En distillant avec la vapeur d'eau, la décomposition est complète; il distille un corps solide, doué d'une odeur particulière, qu'on purifie par cristallisation dans le liquide. On obtient ainsi de longues aiguilles jaunes, fusibles à 58°. Ce corps soumis à l'oxydation fournit de l'acide benzoïque. Il est identique au phénylnitro-éthylène  $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{AzO}^2$ . Son odeur rappelle celle de la cannelle; il est très caustique; sa vapeur attaque les yeux. Il se dissout dans la potasse étendue sans altération. Traité par le brome en solution dans le sulfure de carbone, il donne un dibromure  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{AzO}^2$ , fusible à 86°. L'acide sulfurique le colore en jaune.

G. DE B.

**Sur la triphénylméthylamine; par M. O. NAUEN (1).**

On fait agir  $\text{PCl}^3$  sur le triphénylcarbinol; il se manifeste une vive réaction; lorsqu'elle s'est calmée, on chauffe la masse au bain d'huile à 120-130° pour distiller  $\text{POCl}^3$ . On ajoute alors 1 partie de naphthaline, et on fait passer à 130° un courant de gaz ammoniac sec. On épuise par la ligroïne, et on précipite la base formée à l'état de chlorhydrate par un courant de gaz  $\text{HCl}$  sec. On filtre, on lave et on dissout le chlorhydrate dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique; on enlève le triphényl-carbinol régénéré par un battage à l'éther; on chasse l'éther par évaporation, et on précipite par la soude. On précipite le produit obtenu par cristallisation dans l'alcool. On obtient des prismes incolores, fusibles à 102°, constitués par le triphénylamidométhane, ou triphénylméthylamine.



Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants usuels. Il ne peut être distillé sans décomposition. Le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'acide chlorhydrique étendu. L'anhydride acétique décompose ce corps en éliminant le corps  $\text{AzH}^2$ , qui est remplacé par  $\text{OH}$ .

G. DE B.

**Sur les couleurs azoïques; par M. G. SCHULTZ (2).**

Pfaff a remarqué que l'acide  $\alpha$ -monosulfoné du  $\beta$ -naphtol, con-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 442.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 461.

trairement au naphthol sulfoné décrit par Schaeffer, ne se combine pas au diazoxylène.

D'après l'auteur, il y a là une question de concentration. La dissolution concentrée de diazoxylène s'unit au  $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -monosulfoné (1) pour donner un ponceau qui teint en nuances plus jaunes que celles réalisées avec le dérivé du naphthol sulfoné de Schaeffer.

En ajoutant une molécule d'un sel de tétrazodiphényle



à une dissolution alcaline de une molécule de naphthol-disulfoné R(2), on obtient une matière colorante rouge que l'on peut précipiter par le sel; le liquide filtré ne renferme ni naphtholdisulfoné ni tétrazodiphényle inattaqués. Si, au lieu de une molécule du sel R, on emploie 2 molécules, on retrouve, après précipitation de la matière colorante, une molécule de naphthol disulfoné, qui n'est pas entrée en réaction. Il n'en est pas de même si on chauffe la liqueur; il se forme alors un produit bleu, qui précipite par le sel; la liqueur filtrée ne renferme plus de naphthol disulfoné. Le corps se dissout en bleu pur dans l'eau; en évaporant la dissolution, on obtient une masse bronzée, soluble en rouge dans les alcalis; en ajoutant de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité violet, qui vire au bleu lorsqu'on chauffe. Le produit paraît être un produit de condensation, plutôt qu'un dérivé azoïque proprement dit.

D'autres p.-diamines, par exemple le diamidofluorène, la diami-

(1) Lors qu'on traite le  $\beta$ -naphthol par l'acide sulfurique en excès vers 100°, il se forme un mélange très complexe de naphthols mono- et di-sulfonés. Si on opère à basse température avec de l'acide sulfurique fumant on obtient à côté du naphthol monosulfoné décrit par Schaeffer, un isomère ( $\alpha$ ) qui ne se combine que difficilement au diazoxylène. En revanche il s'unit facilement au diazobenzol-monosulfoné pour donner la matière colorante brevetée par la maison Bayer d'Elberfeld sous le nom de crocéine. Outre l'isomère  $\alpha$ , on obtient un troisième  $\beta$ -naphtholmonosulfoné qui est des trois celui qui se combine le plus facilement aux dérivés diazoïques. Si à un mélange de ces trois corps on ajoute successivement et par petites portions du diazoxylène on peut effectuer leur séparation à l'état de matière colorante (Bayer). G. DE B.

(2) En traitant le  $\beta$ -naphthol par l'acide sulfurique concentré à 100-110°, on obtient un mélange de deux dérivés disulfonés dont les sels de sodium peuvent être séparés par l'alcool; le sel insoluble donne par association au diazoxylène le ponceau de xyldine à marque violacée; quant au sel soluble, il fournit un ponceau d'une nuance plus jaune. On désigne dans l'industrie ces deux sels sous les noms de sel R et sel J. G. DE B.

dodiphénylène-acétone, l'acide diamidodiphénique  
matières colorantes analogues.

En remplaçant le sel R par le sel J, on n'obtient que des matières colorantes rouges. D'autre part, la production de ces corps bleus n'est pas due uniquement à la présence du groupe diphényle, car certains produits de cette série, par exemple, le diazo-o-diphényle, le p.-diazo-p.-bromodiphényle, ne donnent que des matières colorantes rouges.

G. DE B.

**Sur les chlorures et iodures de benzyle nitrés :**

par M. G. KUMPF (1).

En nitrant le chlorure de benzyle, on obtient un mélange de dérivés nitrés, qui renferment 12 à 15 0/0 de chlorure de benzyle o-nitré. Ce corps soumis à l'ébullition avec l'alcool et l'iodure de potassium se transforme en iodure correspondant. Ce dernier cristallise en lamelles rhombiques, fusibles à 75°. On a préparé de la même manière l'iodure paranitro-benzylique; il s'obtient cristallisé en aiguilles quadratiques, fusibles à 127°. Ces deux composés excitent fortement le larmolement.

G. DE B.

**Sur quelques éthers phéniques :** par M. G. KUMPF (2).

L'auteur a préparé les éthers benzyliques et paranitro-benzyliques des divers nitrophénols.

*Éther paranitrophénylbenzylique.* — On prépare ce corps  $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^2.\text{C}^6\text{H}^5)$  en faisant bouillir au réfrigérant à reflux le sel potassique du p.-nitrophénol avec une dissolution alcoolique de chlorure de benzyle. La réaction achevée, on distille l'alcool, on lave le résidu à l'eau et on le purifie par cristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique. On obtient des prismes incolores, fusibles à 106°. Ce corps, nitré à froid avec l'acide nitrique  $D=1,5$ , donne un mélange des éthers p.-nitrobenzyliques du p.-nitrophénol et de l' $\alpha$ -dinitro-phénol. On obtient en outre, une petite quantité d'une substance qui cristallise en aiguilles fusibles à 168°.

*Éther o.-nitrophényl-benzylique*  $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^2.\text{C}^6\text{H}^5)$ . —

Ce corps se prépare comme le dérivé para correspondant. Il se présente sous la forme d'une masse cristalline fusible à 29°. Par la

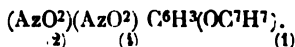
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1073.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1075.



nitration on obtient un mélange de divers éthers d'où on a pu extraire de l'éther  $\alpha$ -dinitrophényl-p.-nitrobenzylique.

*Éther  $\alpha$ -dinitrophénylbenzylique*



— Les éthers du dinitrophénol et de l'acide picrique ne peuvent pas être obtenus comme les précédents car le chlorure de benzyle ne réagit pas sur le sel potassique du dinitrophénol. Dans ce cas, on broie à froid le sel d'argent du nitrophénol avec l'iodure de benzyle. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur considérable qui peut aller jusqu'à la température de décomposition de l'iodure. On lave à l'eau chaude, on dessèche et on épuise par l'acide acétique ou la benzine. Le dérivé  $\alpha$ -dinitré cristallise en lamelles incolores fusibles à 149°. Traité par la potasse alcoolique, il se scinde en alcool benzylique et en dinitrophénol. L'ammoniaque alcoolique à la température du bain-marie le transforme rapidement en alcool benzylique et en  $\alpha$ -dinitraniline fusible à 182°. Par nitration, on obtient l'éther  $\alpha$ -dinitrophényl-p.-nitrobenzylique.

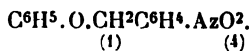
*Éther  $\beta$ -dinitro-phénylbenzylique*  $(\underset{(2)}{\text{AzO}^2})(\underset{(6)}{\text{AzO}^2})\text{C}^6\text{H}^3(\text{OC}^7\text{H}^7)_{(1)}$

— Ce corps cristallise dans l'acide acétique en prismes incolores, fusibles à 76°. Soumis à la nitration, il fournit l'éther  $\beta$ -dinitrophényl-p.-nitrobenzylique.

*Éther trinitrophényl-p.-nitrobenzylique*  $(\text{AzO}^2)^3\text{C}^6\text{H}^3.\text{OC}^7\text{H}^7$  se prépare avec le picrate d'argent et l'iodure de benzyle. Il cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 149°. L'ammoniaque alcoolique le transforme en alcool benzylique et en trinitraniline. L'acide acétique à l'ébullition le décompose en acide picrique et en acétate de benzyle :

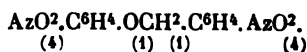
ÉTHERS P.-NITROBENZYLIQUES.

*Éther phényl-p.-nitrobenzylique*



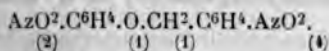
— Ce corps cristallise en lamelles incolores, fusibles à 91°. Soumis à la nitration, il se transforme quantitativement en éther  $\alpha$ -dinitrophényl-p.-nitrobenzylique.

*Éther p.-nitrophényl-p.-nitrobenzylique*



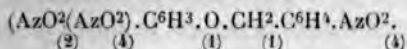
Ce corps cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à 183°. Nitré, il fournit de l'éther  $\alpha$ -dinitrophényl-*p*-nitrobenzylique.

*Éther  $\alpha$ -nitrophényl-*p*-nitrobenzylique*



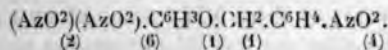
— Aiguilles fusibles à 129°. Par nitration, on n'obtient que le dérivé  $\alpha$ -dinitré et non l'isomère  $\beta$ .

*Éther  $\alpha$ -dinitrophényl-*p*-nitrobenzylique*



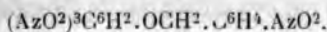
Ce corps fond à 201°.

*Éther  $\beta$ -dinitrophényl-*p*-nitrobenzylique*



— Il cristallise dans la benzine en longues aiguilles incolores, fusibles à 137°. L'ammoniaque alcoolique le scinde en  $\beta$ -dinitraniline et en alcool *p*-nitrobenzylique.

*Éther picryl-*p*-nitrobenzylique*



— Il forme des cristaux rhombiques, fusibles à 108°. Traité par l'ammoniaque alcoolique, il se scinde à froid en trinitraniline et en alcool *p*-nitrobenzylique. Il résiste beaucoup mieux à l'acide acétique que le dérivé benzylique non nitré.

En général, les éthers *p*-nitrobenzyliques sont décomposés par la potasse alcoolique bouillante; il se forme probablement un corps azoïque. Les éthers benzyliques et *p*-nitrobenzyliques des phénols mononitrés ne sont plus attaqués à 160° par l'ammoniaque alcoolique; à une température plus élevée, on obtient des corps résineux. La solubilité des éthers nitrés diminue à mesure que le degré de substitution avance. Les éthers benzyliques et *p*-benzyliques des phénols mononitrés ne sont pas saponifiés par la potasse alcoolique, et présentent les véritables caractères des éthers phéniques. En revanche, les dérivés des phénols polynitrés sont saponifiés facilement et se comportent comme de véritables éthers.

Les éthers benzyliques *p*-nitrés, soumis à l'action de l'acide nitrique, donnent toujours un produit unique, constitué par

l'éther  $\alpha$ -dinitrophényl- $p$ -nitrobenzylique. Les éthers benzoliques donnent, dans les mêmes circonstances, des masses amorphes formées d'un mélange de plusieurs corps. G. DE B.

Sur l' $\alpha$ - et la  $\beta$ -méthyl-naphtaline; par M. K.-E. SCHULZE (1).

L'auteur a étudié les homologues supérieurs de la naphthaline contenus dans le goudron de houille. Les huiles bouillant à 200-300° sont traitées successivement par l'acide sulfurique et la soude, qui éliminent les produits basiques et les phénols. On soumet ensuite les hydrocarbures à une série de distillations fractionnées. On recueille spécialement la portion bouillant de 239-242° (corr.), qui renferme les méthyl-naphtalines. Le produit constitue une huile incolore, très réfringente, douée d'une faible fluorescence bleue;  $D = 1.006$  à 15°. Ce corps se solidifie en partie dans un mélange réfrigérant; on filtre à la trompe et on exprime; la matière solide est purifiée par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient ainsi des lamelles ressemblant beaucoup à la naphthaline, fusibles à 32.5, et bouillant à 241-242°. Ce corps est la  $\beta$ -méthyl-naphtaline. Elle a déjà été obtenue par Reingruber à l'état impur.

La partie liquide est constituée par de l' $\alpha$ -méthyl-naphtaline. On la purifie en la refroidissant à plusieurs reprises jusque vers -15°, et on filtre rapidement dans un entonnoir refroidi. On l'obtient, en définitive à l'état de pureté sous forme d'une huile incolore bouillant à 240-243°. Pour obtenir un produit donnant à l'analyse des chiffres exacts, il est nécessaire de chauffer le liquide pendant quelque temps à 240° avec du sodium. Cette méthyl-naphtaline est identique au corps obtenu autrefois par Fittig en faisant réagir le sodium sur un mélange d' $\alpha$ -bromonaphtaline et d'iodure de méthyle. Le corps de synthèse a le même point d'ébullition que le produit dérivé du goudron de houille (Fittig indique 231-232°). Les autres propriétés des deux hydrocarbures sont identiques. Le composé picrique cristallise en aiguilles fusibles à 116°.

*Dérivés de la  $\beta$ -méthyl-naphtaline.* Le composé picrique obtenu en chauffant une dissolution alcoolique d'acide picrique avec de la  $\beta$ -méthyl-naphtaline cristallise, par le refroidissement, en aiguilles d'un jaune foncé, fusibles à 115°.

*$\alpha$ -nitro- $\beta$ -méthyl-naphtaline.* — On ajoute à de la  $\beta$ -méthyl-naphtaline la quantité théorique d'acide nitrique  $D = 1.36$ , et on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 842.

## REVUE DES BREVETS.

agite fortement. Le mélange s'échauffe; l'action (navig) on ajoute en agitant un volume d'acide sulfurique concentré à celui de l'acide nitrique employé, et on chauffe jusqu'à l'ébullition. Par le refroidissement, le dérivé nitré

On le purifie par cristallisation dans l'alcool, qui laisse un produit peu soluble (dérivé dinitré). On obtient ainsi de larges aiguilles jaunâtres, qui se colorent en gris à l'air et fondent à 81°. Ce dérivé nitré ne peut être distillé sans décomposition que sous une pression de 40 millimètres.

*$\alpha$ -dinitro- $\beta$ -méthyl-naphtaline.* — Ce corps se forme en petite quantité dans la nitration de la  $\beta$ -méthyl-naphtaline; on le purifie par cristallisation dans une grande quantité d'alcool. Il se présente alors en forme de fines aiguilles presque incolores, fusibles à 206°.

G. DE B.

## REVUE DES BREVETS

### Brevets allemands.

29654. — *Préparation d'acides sulfonés de la benzidine ou de la benzidine-sulfone.* — *Combinaison des dérivés diazoïques, aux amines, phénols et leurs acides sulfonés.* — Ancienne usine BAEYER et C<sup>ie</sup>, à Elberfeld. — Si on chauffe au-dessous de 170° de la benzidine avec de l'acide sulfurique, il se forme, outre le dérivé disulfoné déjà connu, des dérivés tri- et tétra-sulfonés ainsi que l'acide monosulfoné et disulfoné de la benzidine-sulfone. En versant dans l'eau, les acides benzidine-trisulfoniques et tétra-sulfoniques se dissolvent; on les sépare par le sel de baryum; le sel tétrasulfoné est le moins soluble. Les acides sulfonés peu solubles sont traités par l'eau bouillante; le dérivé disulfoné de la benzidine-sulfone se dissout; un dérivé diazoïque, associé aux amines et aux phénols, fournit des couleurs azoïques, rouges, violettes ou bleues. On sépare l'acide benzidine-disulfonique du dérivé mono-sulfoné de la benzidine mono-sulfone, en transformant le mélange en sel de chaux. Le benzidine-disulfonate de chaux est plus soluble.

27789. — *Préparation de matières colorantes de la série de la rosaniline en condensant des alkyl-dérivés de l'amido-benzophénone avec des amines aromatiques secondaires et tertiaires.* — Fabrique badoise d'aniline et de soude, à Ludwigshafen-sur-Rhin. —

18 décembre 1883. — La condensation s'effectue en présence de chlorure phosphoreux, d'oxychlorure de carbone et de corps analogues. La diamidobenzophénone tétraméthylée fournit avec la diméthyl-aniline et l'oxychlorure de carbone du violet de Paris. On peut obtenir directement ce corps avec de l'oxychlorure de carbone et de la diméthylaniline qui fournissent en premier lieu de la tétraméthyldiamidobenzophénone.

La diméthylamidobenzophénone et la diméthylaniline fournissent le vert malachite.

27948. — *Préparation de matières colorantes par l'action des anhydrides des acides organiques sur les sels haloïdes des amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires.* — Henri BAUM, à Höchst-sur-Mein. — 3 juillet 1883. — En chauffant en vase clos à 180-200° du chlorhydrate d'aniline avec de l'anhydride acétique, on obtient un dérivé acétique d'une base dont le chlorhydrate constitue une matière colorante jaune. Les agents de condensation accélèrent la réaction.

On obtient des matières colorantes de nuances diverses.

27570. — *Préparation de bronze siliceux.* — Lazare WEILLER, à Paris. — 4 juillet 1883. — On prépare d'abord un alliage de cuivre ou d'étain et de sodium qu'on fond avec du fluosilicate de potasse ou de soude.

En mettant le sodium en présence de corps siliciés, il y a réduction et le silicium mis en liberté s'unit à l'alliage de cuivre et d'étain.

27404. — *Préparation de la schœnite (sulfate potassico-magnésien) ou de sulfate de potasse au moyen de carnallites décomposées et de sulfate de magnésie.* — Usine de Westeregeln (Saxe prussienne). — 28 août 1883. — Le sel brut est traité en vue d'obtenir la carnallite; cette dernière est décomposée par digestion avec l'eau mère de la schœnite. La teneur en chlorure de potassium se trouve ainsi doublée et l'eau mère s'enrichit en chlorure de magnésium. On chauffe la masse avec du sulfate de magnésie. Par le refroidissement il se sépare 65-70 0/0 du chlorure de potassium employé à l'état de schœnite. L'eau mère sert à décomposer la carnallite artificielle. L'eau mère provenant de la décomposition de la carnallite peut être employée pour dissoudre le sel brut.

G. DE B.

Le gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 MAI 1885.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

Sont nommés membre résidant: M. LODIN, et membres non résidants MM. LINOSSIER et FRENCH SMITH. Sont présentés pour devenir membres résidants: MM. FOULIERON, ingénieur civil, 113, boulevard Voltaire, par MM. FRIEDEL et SILVA; CIRIER, ingénieur-chimiste, 35, rue de l'Université par MM. PABST et PADÉ; Pierre FAMEL, chimiste au laboratoire municipal, 5, impasse ROYER-COLLARD, par MM. PADÉ et ROCQUERS. Sont présentés pour devenir membres non résidants: MM. JACQUEMIN fils, préparateur à l'école de pharmacie, à Nancy, par MM. SCHUTZENBERGER et CEHSNER, et COURTOY, professeur de physique et de chimie, 13, rue DARA, Cureghem, Bruxelles, par MM. LE BLANC et CEHSNER.

M. le Président annonce que le dîner de la Société chimique aura lieu le 5 juin prochain.

M. le Président présente deux notes de M. JACQUEMIN fils sur la préparation et le dosage du cyanogène.

M. CEHSNER présente une réclamation de priorité de la part de MM. WISPEK et ZUBER, au sujet d'un mémoire récent de M. SILVA.

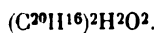
M. SILVA répond à cette réclamation, en établissant l'antériorité de ses recherches.

MM. FRIEDEL et CRAFTS décrivent un nouveau procédé de séparation des hydrocarbures.

M. VILLIERS a continué ses recherches sur la présence des alcaloïdes dans les urines pathologiques.

M. CEHSNER confirme les résultats de M. VILLIERS.

M. TANRET présente le résumé de ses travaux sur le terpinol. Ce composé a été considéré comme étant un hydrate en



D'après la densité de vapeur, le terpinol a pour composition

(C<sup>20</sup>H<sup>16</sup>)H<sup>2</sup>O<sup>3</sup>; il bout entre 215-220°. Les fractions inférieures renferment un mélange du monohydrate et d'un carbure qu'il est impossible de séparer.

M. TANRET a retiré de l'asclépias vincetoxicum un glucoside auquel il donne le nom de vincétoxine, et qui a pour formule C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>6</sup>; en réalité, ce composé est le mélange de deux isomères dont l'un est soluble, l'autre insoluble dans l'eau. M. TANRET décrit la préparation de la vincétoxine; par l'ensemble de ses propriétés et de ses réactions, elle se rapproche d'une manière remarquable des alcaloïdes.

M. ECHSNER décrit une réaction sensible pour déceler de petites quantités d'alcaloïdes pyridiques. Cette réaction consiste à dissoudre dans l'alcool chaud l'iodométhylate d'une base pyridique, et à additionner la liqueur encore chaude de quelques gouttes d'une lessive de potasse à 45 degrés; il se forme aussitôt une coloration rouge dont les principales réactions ont été déjà décrites par l'auteur.

Le sodium est sans action sur la triéthylamine pure; par contre, il agit sur la diéthylamine en fournissant un dérivé sodé décomposable par l'eau. Il paraît agir dans le même sens sur la monoéthylamine.

M. MAQUENNE a retrouvé l'acide formoglucosique de M. SCHUTZENBERGER dans la fermentation amygdalique; cette fermentation a lieu même en présence de l'acide cyanhydrique. Sous l'action de ce dernier acide, la dextrose et la lévulose fournissent des acides analogues à l'acide formoglucosique, différant de l'acide de M. SCHUTZENBERGER par leur pouvoir rotatoire.

L'éthylcarbylamine de M. GAUTIER réagit sur le glucose à 100°, M. MAQUENNE a isolé le sel de plomb de l'acide ainsi formé. Il se réserve cette étude.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur la neutralité chimique des sels et sur l'emploi des matières colorantes dans le dosage des acides; par M. BERTHELOT.**

1. La neutralité chimique des sels est définie par le rapport équivalent entre l'acide et la base qui se combinent exactement. Dans les analyses, il est souvent commode de le constater au moyen d'une matière colorante, susceptible de prendre des teintes

différentes en présence du sel neutre et en présence de l'acide ou de la base libre. Jusqu'à ces dernières années le tournesol était presque seul employé pour cette destination. Il accuse surtout la neutralisation des alcalis fixes par les acides forts : les sels formés par les autres bases ou par les autres acides étant partiellement décomposés par l'eau, avec mise en liberté d'acide et de base, qui empêchent la neutralisation parfaite et le virage de la matière colorante. J'ai établi que cette décomposition distingue et définit les acides forts et les acides faibles, les bases fortes et les bases faibles, en 1873, par mes expériences thermiques sur les doubles décompositions salines (*Essai sur la mécanique chimique*, t. II, p. 196). La réaction des acides sur la teinture de tournesol exprime en définitive le déplacement d'un acide très faible, coloré en rouge, lequel a lieu en totalité *et sans partage appréciable*, lorsque le sel qui prend naissance n'est pas décomposé par l'eau d'une manière sensible. Mais, si le sel principal éprouve un commencement de décomposition, il en résulte quelque trace de sel bleu avec l'acide du tournesol, sel bleu dont la teinte atténue la coloration rouge de cet acide, et exige l'emploi d'un excès notable de l'acide principal pour saturer la base plus complètement ; le virage est donc progressif et la teinte de la liqueur sans netteté.

Il est une autre circonstance qu'il convient d'envisager aussi : c'est la force relative de l'acide du tournesol lui-même. Pour que la liqueur vire brusquement, il faut que cet acide soit déplacé complètement, ou sensiblement, par l'acide antagoniste. S'il y a *partage*, la teinte manque de netteté. Il pourra même arriver qu'un corps à fonction acide soit plus faible que l'acide du tournesol, auquel cas il sera déplacé par ce dernier, au lieu d'en décomposer les sels alcalins : circonstance qui paraît se présenter en effet avec les alcoolates alcalins. Ces divers déplacements sont corrélatifs en définitive des deux circonstances fondamentales, qui dominent toute la statique chimique des dissolutions, à savoir : la prépondérance thermique relative des acides comparés entre eux, et le degré de dissociation par l'eau des sels que forment ces mêmes acides.

Dans ces derniers temps, plusieurs matières colorantes nouvelles, douées de propriétés spéciales, ont été introduites dans l'analyse chimique. Tantôt ces matières accusent la neutralité, dans des cas où le tournesol se trouve en défaut ; tantôt elles



manifestent des degrés divers dans la neutralité des acides polybasiques, degrés correspondant à la complexité de leur fonction. C'est ainsi que M. Joly a signalé récemment deux matières colorantes, dont l'une définit l'acide phosphorique comme monobasique, tandis que l'autre définit ce même acide comme bibasique. Ces résultats sont conformes à ceux que nous avons établis, M. Louguinine et moi, par nos expériences thermiques (*Annales de chimie et de physique*, 5<sup>e</sup> s., t. IX, p. 33 et 42), d'après lesquelles le deuxième équivalent de base des phosphates est combiné à un titre différent du premier; la combinaison de l'acide phosphorique avec un troisième équivalent de base n'étant pas accusée par les mêmes réactifs colorés, répond à son tour à une fonction différente des deux autres. Je me propose de généraliser ces résultats et de donner l'interprétation thermique des effets qui distinguent de nouvelles matières colorantes. Il suffit, pour cela, d'observer que ces matières colorantes sont des acides et des sels, et que leurs réactions propres sont réagies par les lois de la statique saline.

2. Examinons donc les déplacements réciproques des acides. Les matières tinctoriales employées jusqu'ici pour attester la neutralisation n'étant pas définies au point de vue de leurs propriétés thermiques, je vais montrer d'abord qu'on peut obtenir des résultats analogues à l'hélianthine A de M. Joly en prenant le bichromate de potasse, comme matière colorante. D'autre part, le phénate de potasse, s'il était coloré, fournirait des résultats analogues à l'hélianthine B. Ces faits étant établis, je montrerai qu'ils sont en accord parfait avec la chaleur de formation des sels correspondants, et qu'ils pouvaient dès lors être prévus d'après les théories thermochimiques.

Soit d'abord le bichromate de potasse. D'après mes mesures thermiques, l'acide chromique enlève presque en totalité au phosphate de soude bibasique son deuxième équivalent de soude: précisément comme le font les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique (1). Cette neutralisation presque totale de l'acide chromique, en présence du phosphate bibasique, est accusée par le changement de teinte de la liqueur, qui ne se distingue pour ainsi dire plus de celle d'une solution de chromate neutre. De même les mesures calorimétriques établissent que le phénate

(1) *Ann. de chim. et phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. 9, p. 40.

de potasse est décomposé entièrement par le bichromate : tandis que le phénol n'agit pas sur le chromate neutre. Il en est de même de l'acide cyanhydrique. Cela étant acquis, je ferai observer que le bichromate de potasse possède un pouvoir tinctorial en rouge assez grand pour être employé comme matière colorante, en quantité très petite et susceptible de définir la limite de la neutralisation ; la teinte jaune répondant au chromate neutre peut être aisément distinguée de celle du bichromate.

J'ai fait ainsi, avec le concours du bichromate, des déterminations alcalimétriques sur des dissolutions titrées des acides sulfurique, chlorhydrique, mono et trichloracétique, tartrique, citrique, etc., lesquelles ont fourni les limites exactes de neutralisation (200<sup>div</sup> de soude titrée).

Réciproquement les alcools proprement dits, tels que la glycérine et la mannite, n'ont manifesté aucune aptitude à neutraliser les alcalis, en présence d'une trace de bichromate.

Le phénol, de même. A la vérité, il a fourni dès la première goutte d'alcali une coloration rouge foncé ; mais celle-ci, due à quelque oxydation accessoire, a disparu d'elle-même après une demi-minute en devenant jaune clair.

L'acide phosphorique manifeste les résultats les plus remarquables. En effet, cet acide a donné lieu au virage du bichromate employé comme matière colorante, lorsqu'on a ajouté à sa solution normale ( $71\text{grPO}_3 = 6^{\text{lit}}$ ) 67<sup>div</sup> de soude titrée, soit exactement le tiers de la dose nécessaire pour saturer un équivalent ( $49\text{grSO}_4\text{H} = 2^{\text{lit}}$ ) d'acide sulfurique.

Le bichromate de potasse employé comme colorant tend donc à établir que l'acide phosphorique est monobasique, précisément comme l'hélianthine A de M. Joly, et cette propriété est en relation directe avec les expériences thermiques.

En effet l'hélianthine A se comporte à peu près comme le bichromate de potasse. Elle vire nettement et à la limite théorique avec les acides forts, sulfurique, chlorhydrique, trichloracétique, et même avec le bichromate de potasse, autant que la teinte de ce dernier permet de le reconnaître. Avec l'acide phosphorique, le virage a lieu au tiers, et avec l'acide phosphoreux, à la moitié ; c'est-à-dire qu'il accuse ces corps comme monobasiques. L'acide acétique et l'acide citrique sont progressifs. Les acides borique, cyanhydrique, aussi bien que les alcools : glycérine, mannite, phénol, résorcine, virent par la première goutte de soude ; ce qui

semble exclure tout partage notable de l'alcali entre ces corps et la matière colorante.

L'explication théorique de ces faits me paraît donnée en général par les expériences faites avec le bichromate de potasse employé comme colorant.

Ces analogies peuvent être poussées plus loin. En effet, les expériences thermiques (*Annales de chimie*, 5<sup>e</sup> série, t. IX, p. 41) montrent que les acides phosphorique et acétique se partagent le second équivalent de soude combiné à l'acide phosphorique. Or l'acide acétique, additionné de bichromate, commence à virer dès l'addition de 180<sup>div</sup> de soude, la neutralisation totale n'ayant lieu qu'à 200<sup>div</sup>. Avec l'hélianthine A, le virage est également progressif, surtout depuis 150<sup>div</sup>, et il manque de netteté. L'acide borique manque également de netteté avec le bichromate, qui commence à virer vers 30<sup>div</sup> environ, le phénomène étant progressif.

Les expériences calorimétriques démontrent précisément le même partage.

Or on se rend compte de ces réactions en calculant la chaleur de formation des sels solides, à partir de l'acide et de la base, dissous, conformément à un mode de comparaison approximatif, que j'ai souvent suivi (*Ann. de chimie*, 6<sup>e</sup> s., t. 1, p. 96) pour tenir compte des hydrates stables. En effet, la formation du phosphate bibasique, ainsi calculée à partir du sel monobasique et de la soude, dégage environ + 5 calories, valeur applicable aussi sensiblement aux sels de potasse. Or, en l'ajoutant à la chaleur de formation du bichromate, + 21<sup>cal</sup>,9, on ne parvient pas à compenser la chaleur de formation de 2 équivalents de chromate neutre, + 30<sup>cal</sup>,4; contrairement à ce qui arrive avec les acides chlorhydrique, acétique et même carbonique.

La formation du phénate de potasse solide, calculée de même, dégage seulement + 6<sup>cal</sup>,5; quantité insuffisante pour compenser l'écart, + 30<sup>cal</sup>,4 — 21<sup>cal</sup>,9, qui existe entre le chromate neutre et le bichromate. De même la chaleur de formation du cyanure de potassium solide (6<sup>cal</sup>,0) ne compense pas l'écart thermique des deux chromates.

En résumé, tout acide tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide, calculée comme ci-dessus, n'atteigne pas 10 calories environ, sera déplacé entièrement par le bichromate de potasse. Dès lors son alcali pourra être dosé comme s'il était

libre, en présence d'une trace de ce sel employé comme matière colorante. L'hélianthine A se comporte de même que le bichromate, probablement pour les mêmes motifs thermiques.

Enfin toutes les fois que l'écart de chaleur de formation entre deux sels inégalement saturés formés par une base et un acide donnés, sera inférieur à 10 calories environ, les mêmes matières colorantes accuseront seulement le degré de saturation le moins avancé de la base par cet acide.

Venons maintenant à l'hélianthine B et à la phtaléine du phénol, qui se comporte le plus souvent d'une manière analogue. Leurs propriétés s'expliquent, si on les assimile au phénate de potasse. Je veux dire que si le phénate de potasse jouait le rôle de matière colorante, il donnerait lieu aux mêmes indications pour la neutralité.

Définissons d'abord les propriétés thermiques de ce sel. D'après mes mesures, le phénol mis en présence des phosphates solubles prend entièrement le 3<sup>e</sup> équivalent de base du phosphate tribasique de soude et il partage la base du 2<sup>e</sup> équivalent du phosphate bibasique; tandis que le phénate de potasse n'agit pas sensiblement sur le phosphate bibasique.

Au contraire, le phénate de potasse partage son alcali, d'après les mesures thermiques, avec l'acide cyanhydrique.

Il résulte de là que, si le phénate de potasse possédait des propriétés tinctoriales, il pourrait être employé pour mesurer la limite de saturation qui répond à la formation du phosphate bisodique; c'est-à-dire qu'il accuserait l'acide phosphorique comme bibasique. Il accuserait d'ailleurs le titrage des acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, tartrique, etc., et celui du bichromate de potasse ainsi que de l'acide phénique lui-même, comme monobasiques.

Or, ces derniers résultats s'expliquent par la faible chaleur de formation du phénate de potasse soluble (+ 6,5) comparée à celle des acides forts ci-dessus (+ 15 à 20 cal).

Le déplacement du 3<sup>e</sup> équivalent de base des phosphates solubles par l'acide phénique s'explique pareillement en remarquant que la chaleur de formation du phosphate de soude tribasique solide, depuis le sel bibasique dissous, est sensiblement nulle, de même que celle des alcoolates, et elle est dès lors surpassée entièrement par celle du phénate (+ 6,5): celle-ci l'emporte même un peu sur celle du phosphate bibasique à partir du sel monoba-

sique (+ 4,6), sauf à être compensée en partie, dans ce cas, par la formation des hydrates salins. Enfin la chaleur de formation du phénate et du cyanure solides, calculée comme plus haut, est sensiblement la même (6,5 et 6,0) : ce qui rend compte du partage.

Les diverses réactions du phénate de potasse correspondent aux propriétés de l'hélianthine B, réactif propre à titrer d'une part les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, chloracétique, tartrique, citrique, borique, ainsi que le bichromate de potasse comme monobasiques ; et d'autre part les acides phosphorique et phosphoreux comme bibasiques. Les alcools vrais : glycérine, mannite, n'influent pas sur la réaction de la soude. Au contraire, le phénol, la résorcine et l'acide cyanhydrique se comportent comme acides monobasiques avec ce réactif colorant ; mais le virage s'opère peu à peu, surtout vers la limite.

La phtaléine du phénol, réactif incolore en solution acide, se comporte à peu près comme l'hélianthine B (sauf avec le phénol et l'acide borique) : elle titre nettement les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, tartrique, citrique. Elle accuse l'acide phosphorique comme bibasique. D'ailleurs elle n'est pas modifiée par les alcools, glycérine, mannite, phénol ; mais elle donne lieu à des virages progressifs avec les acides borique et cyanhydrique.

La théorie thermique explique donc les propriétés singulières des hélianthines et des corps congénères ; elle indique en même temps l'existence possible de nombreux autres réactifs colorants intermédiaires et même spécifiques pour certains acides, suivant l'ordre de grandeur de la chaleur de leurs combinaisons avec les bases et le degré de stabilité de ces combinaisons en présence de l'eau.

**Sur la vitesse de propagation de la détonation dans les matières explosives, solides et liquides ; par M. BERTHELOT.**

La vitesse avec laquelle se propagent les réactions des corps explosifs joue un rôle capital dans leur étude et règle leurs effets. Elle se présente avec un caractère tout différent, suivant qu'il s'agit du régime de combustion ordinaire, seul connu autrefois lorsque la poudre noire était la principale matière explosive ou bien du régime de détonation, propre à la dynamite, à la poudre-coton et aux substances analogues. La découverte de l'onde explosive a expliqué cette diversité et rendu compte des propriétés extraordinaires des nouvelles matières explosives.

C'est l'étude des mélanges gazeux détonants qui a été confiée à M. Vieille et à moi, d'établir l'existence de l'onde et d'en définir les caractères fondamentaux (1), étude plus facile en raison de la constitution relativement simple des systèmes gazeux. Il serait fort important de poursuivre les mêmes recherches sur les systèmes liquides et solides ; mais, en raison de leurs propriétés et de la difficulté de les disposer en cylindres continus et de diamètre constant, ces systèmes se prêtent mal à une discussion aussi approfondie. Néanmoins, il paraît de quelque intérêt de faire connaître ici les résultats observés depuis quelques années dans cette direction par la Commission des substances explosives, résultats qui viennent étendre et compléter ceux que M. Abel, en 1874, et les officiers du génie autrichien, en 1875, avaient déjà obtenus dans le même ordre de recherches. Ceux que je vais exposer ont été réalisés grâce au dévouement collectif des membres de notre Commission, et il serait dès lors injuste de les attribuer à quelqu'un d'entre eux en particulier. Cependant il me sera permis de dire que M. le colonel Sobert et M. Vieille ont pris surtout part à ces pénibles et dangereuses expériences.

Les essais ont porté sur du coton-poudre et de l'amidon-poudre, comprimés dans des tubes métalliques à des densités de chargement variables, sur du coton-poudre granulé, sur de la nitromannite, et sur de la dynamite, également introduits dans des tubes semblables. On a opéré aussi sur de la nitroglycérine liquide et même sur de la panclostite au sulfure de carbone, mélange liquide et extrêmement volatil, formé de parties égales de sulfure de carbone et d'acide hypoazotique liquide. Les tubes employés étaient en plomb, en étain ou en métal anglais. Ils présentaient le plus souvent un très petit diamètre, 1 à 2 millimètres seulement à l'intérieur. Leur longueur a atteint 100 et même 200 mètres. La matière explosive y était répartie d'une manière continue et autant que possible uniforme.

*Coton-poudre pulvérulent comprimé.* — Tubes de plomb. Densité de chargement de 0,9 à 1,2 : 3903 à 4267 mètres par seconde.

Tubes d'étain, densité de chargement 1,4 : 4818 à 6238 mètres.

Dans une autre série d'expériences, avec des tubes de plomb de

(1) Sur la force des matières explosives, t. 1, p. 133.

## 598 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

4 millimètres de diamètre extérieur, pour une densité de 1 à 1,2 : 5,200 mètres.

Dans des tubes d'étain, 5916 mètres.

*Coton-poudre granulé.* — Densité de chargement 1,1 : 4770 mètres. Densité 1,3 : 5406 mètres.

*Amidon-poudre.* — Tube d'étain de 4 millimètres (extérieur), densité 1,2 : — 5210 et 5685 mètres.

Tube d'étain de 5<sup>mm</sup>,5 : 5807 mètres.

*Nitromannite.* — Densité de chargement 1,5 : 6908 à 7137 mètres.

Densité 1,9 : 7686 mètres. C'est la plus grande vitesse observée.

*Nitroglycérine liquide.* — Elle détone difficilement dans des tubes étroits et à basse température, à cause de sa viscosité. En élevant la température, la détonation devient plus facile et se propage de plus en plus vite (1078 à 1286 mètres).

*Dynamite.* 2668 mètres.

On remarquera dans tous les cas que la détonation se propage beaucoup plus vite dans la dynamite que dans la nitroglycérine ; circonstance qui paraît entrer en compte dans la diversité des effets explosifs de ces deux matières ; la première étant la plus puissante dans certaines explosions à l'air libre, tandis qu'en vase clos la nitroglycérine reprend son avantage.

*Panchastite* ( $CS^2$  :  $AzO^4$  à volumes égaux). 4685 mètres dans un tube de 3 millimètres (intérieur).

En résumé, d'après les expériences faites sur le coton-poudre principalement, la vitesse semble croître avec la densité de chargement ; elle paraît croître aussi avec le diamètre, du moins dans les limites des tubes très étroits de nos expériences. Elle paraît augmenter encore avec la résistance de l'enveloppe (celle-ci étant pulvérisée par l'explosion).

Des mesures comparatives faites avec un tube de 200 millimètres très sinueux et un autre pareil, rectiligne, ont donné sensiblement la même vitesse.

### Sur les idées des alchimistes : par M. BERTHELOT.

L'idée principale des alchimistes grecs, c'est de modifier les propriétés des métaux par des traitements convenables, pour les teindre en or et en argent, et cela non superficiellement à la façon des peintres, mais d'une façon intime et complète. Ils étaient guidés dans cette recherche par les pratiques suivies pour teindre

les étoffes en pourpre et en diverses autres couleurs ; les verres et les émaux en rouge, en vert, en bleu, à l'aide d'une trace de cuivre ; pour préparer les bronzes et autres alliages colorés en jaune (or) ou en blanc (argent), etc. C'est ainsi que pour dorer le cuivre et l'argent, c'est-à-dire pour teindre ces métaux à la surface, on employait la dorure par amalgamation, déjà connue de Vitruve (époque d'Auguste) ; ou bien on opérait au moyen d'un alliage de plomb et d'or, étendu à la surface du métal, et passé au feu à plusieurs reprises jusqu'à ce que le plomb eût disparu par oxydation. L'aptitude d'une trace de matière colorante à produire de tels effets sur une grande masse de matière les avait conduits par analogie à tenter d'obtenir des poudres de projection douées d'un pouvoir tinctorial considérable, et spécialement la pierre philosophale. Parmi les ouvrages des alchimistes grecs, les mêmes traités s'occupent à la fois de la teinture des métaux, de celle des verres et de celle des étoffes : à côté de recettes chimériques et mêlées de magie et d'astrologie, on y rencontre un grand nombre d'observations et de procédés réels, susceptibles d'intéresser les artistes et les industriels qui étudient les pratiques des anciens.

**Recherches sur l'isomérisie dans la série aromatique. — Chaleur de neutralisation des phénols polyatomiques :** par MM. BERTHELOT et WERNER.

L'étude des corps isomères, au point de vue de la chaleur dégagée, soit dans leur formation par les mêmes éléments, soit dans leurs métamorphoses parallèles, offre un intérêt tout particulier pour la Mécanique chimique : l'identité des éléments simplifiant ici les conditions du problème. L'un de nous a jeté les bases de cette étude dans ses *Leçons sur l'isomérisie* (1), professées devant la Société chimique de Paris en 1863 (p. 101 et suivantes, et p. 141), et il les a développées par de nombreuses expériences, résumées en 1877 dans le *Bulletin de la Société chimique* (2<sup>e</sup> série, t. 28, p. 530) et poursuivies depuis sur l'éther glycolique de l'aldéhyde (2), sur la benzine et le dipropargyle (3)

(1) Publiées chez Hachette. Voir aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. 6, p. 35 (1865) et *Essai de Mécanique chimique*, t. 1, p. 547.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. 27, p. 380.

(3) Le caractère thermique de cette isomérisie, prévue dès 1863 (*Leçons sur l'isomérisie*, p. 125), a été défini dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. 21, p. 188.



et sur divers autres corps. Les relations générales ainsi établies entre la chaleur de formation des isomères et polymères, capacité de saturation et valence relatives (1), leur stabilité, densité, leur point d'ébullition et autres propriétés physiques chimiques, ces relations, dis-je, sont entrées dans l'enseignement.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'étendre ces recherches thermiques à l'isomérisation dans la série aromatique, où elle se manifeste avec des caractères remarquables et fixe aujourd'hui l'attention de tous les chimistes. On sait, en effet, que la benzène et ses dérivés fournissent trois groupes fondamentaux de corps aromatiques, toutes les fois que le noyau fondamental, c'est-à-dire le benzène, corps générateur de la série aromatique, éprouve des réactions successives. Il est facile, d'ailleurs, de se rendre compte de l'existence de ces trois groupes, si l'on remarque que la benzène résulte de la condensation polymérique de trois molécules d'acétylène : l'existence de ces trois groupes fondamentaux de la série aromatique, découverts par M. Kékulé, domine toute l'histoire de la série aromatique.

Attachons-nous d'abord à la chaleur de neutralisation des polyatomiques.

Comparons deux phénols homologues qui offrent une ressemblance frappante, la résorcine et l'orcine.

*Résorcine.* —  $C^{12}H^6O^4 = 110^{gr}$ . Dissolution : —  $3^{cal}, 24$ .

*Neutralisation :*

|                                                                                    |            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----|
| $(C^{12}H^6O^4)(1^{gr} = 3^{lit}) + \frac{1}{2} NaO (1^{lit}), vers 10^o. . . . .$ | $+ 1,182)$ | $+$ |
| $+ 2^o \frac{1}{2} NaO . . . . .$                                                  | $+ 4,044)$ | $+$ |
| $+ 3^o \frac{1}{2} NaO . . . . .$                                                  | $+ 3,881)$ | $+$ |
| $+ 4^o \frac{1}{2} NaO . . . . .$                                                  | $+ 3,478)$ | $+$ |
| $+ 5^o \frac{1}{2} NaO . . . . .$                                                  | $+ 0,705)$ | $+$ |
| $+ 6^o \frac{1}{2} NaO . . . . .$                                                  | $+ 0,000)$ | $+$ |
|                                                                                    | <hr/>      |     |
|                                                                                    | $+ 10$     |     |

Ces nombres s'accordent très sensiblement avec ceux que M. Calderon avait obtenus, il y a quelques années, dans le laboratoire de M. Berthelot. Ils répondent à un phénol bibasique répétant deux fois la fonction du phénol ordinaire; lequel dégagé dans les mêmes conditions, +  $7^{cal}, 9$  avec le premier équivalent d'alcali, sans agir sur le deuxième.

(1) Kénomérie.

Avec la résorcine la neutralisation de la seconde basicité n'est pas tout à fait complète tout d'abord et exige un excès d'alcali, ce qui indique que le second composé bibasique est plus dissocié par l'eau que le premier.

*Orcine.* —  $C^{14}H^8O^4 = 124^{\text{gr}}$ . Dissolution : — 2<sup>cal</sup>,37 ; hydrate : — 5,43.

Hydrate  $C^{14}H^8O^4 \cdot H^2O^2 + 400 H^2O^2$  vers 11°. . . . . — 5,426

Chaleur de formation de l'hydrate. + 3,06, eau liq. + 1.63 eau sol.

*Neutralisation :*

|                                                                                                 |         |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|
| $C^{14}H^8O^4(3^{\text{lit}} + \frac{1}{2} NaO(1^{\text{lit}}), \text{à } 10^{\circ} . . . . .$ | + 4,219 | } + 8,246 |
| + 2 <sup>e</sup> $\frac{1}{2} NaO$ " " " " " " " " " " " "                                      | + 4,027 |           |
| + 3 <sup>e</sup> $\frac{1}{2} NaO$ " " " " " " " " " " " "                                      | + 3,822 | } + 7,029 |
| + 4 <sup>e</sup> $\frac{1}{2} NaO$ " " " " " " " " " " " "                                      | + 3,207 |           |
| + 8 <sup>e</sup> $\frac{1}{2} NaO$ " " " " " " " " " " " "                                      | + 0,425 | } + 0,425 |
| + 6 <sup>e</sup> $\frac{1}{2} NaO$ " " " " " " " " " " " "                                      | + 0,000 |           |
|                                                                                                 |         | + 15,700  |

Ces nombres sont sensiblement les mêmes que pour la résorcine ; ils montrent que l'orcine et son vrai homologue jouent pareillement le rôle d'un phénol bibasique, répétant deux fois la fonction du phénol monobasique normal.

Venons aux deux autres oxyphénols isomères de la résorcine. Les solutions alcalines de ces corps absorbant immédiatement l'oxygène de l'air, nous avons opéré dans des fioles calorimétriques complètement closes, remplies d'azote pur, et avec des liqueurs saturées d'azote.

*Hydroquinon.* —  $C^{12}H^6O^4 = 110^{\text{gr}}$ . Dissolution : — 4,18

*Neutralisation :*

|                                                                                                       |         |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|
| $C^{12}H^6O^4(8^{\text{lit}}) + 1^{\text{er}} NaO(2^{\text{lit}}), \text{vers } 11^{\circ} . . . . .$ | + 8,001 | } + 15,56 |
| + 2 <sup>e</sup> $NaO$ " " " " " " " " " " " "                                                        | + 6,361 |           |
| + 3 <sup>e</sup> $NaO$ " " " " " " " " " " " "                                                        | + 1,199 |           |
| + 4 <sup>e</sup> $NaO$ " " " " " " " " " " " "                                                        | + 000   |           |

L'hydroquinon joue ici le rôle d'un phénol bibasique, les chaleurs de neutralisation étant à peu près les mêmes qu'avec la résorcine et répondant au phénol ordinaire. La dissociation du 2<sup>e</sup> composé bibasique semble un peu plus marquée que pour la résorcine.

*Pyrocatechine* :  $C^{12}H^6O^4 = 110^{\text{gr}}$ . Dissolution : — 2,92.

No

on :

C<sup>12</sup>H

|                                            |         |           |
|--------------------------------------------|---------|-----------|
| + NaO (2 <sup>lit</sup> ), à 11° . . . . . | + 6,257 | } + 8,267 |
| + 2° NaO . . . . .                         | + 1,405 |           |
| + 3° NaO . . . . .                         | + 0,605 |           |

Ces chiffres sont très remarquables ; car ils montrent que la pyrocatéchine n'a pas la même fonction que les deux autres oxyphénols. Elle dégage seulement la même quantité de chaleur que le phénol monobasique ; encore ce dégagement est-il progressif et accuse-t-il la dissociation du composé monobasique par l'eau. Le composé bibasique n'existe donc pas en présence de ces quantités d'eau ; probablement parce qu'il est alors décomposé entièrement à la façon d'un alcoolate ordinaire. La pyrocatéchine se comporterait à cet égard comme un phénol-alcool plutôt qu'un vrai phénol diatomique. Les trois oxyphénols diatomiques n'ont donc pas des fonctions absolument identiques : ce que l'on peut expliquer en rappelant que la pyrocatéchine dérive de la benzine par deux substitutions, opérées sur un même acétylène (série ortho : 1, 2), tandis que ses isomères dérivent de substitutions opérées sur deux molécules distinctes du générateur.

Venons aux phénols triatomiques.

*Phloroglucine* : C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>O<sup>6</sup> = 126<sup>gr</sup>. Dissolution : — 1,64. Hydrate : — 6,68.

*Neutralisation* :

|                                                                                                               |         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> O <sup>6</sup> (12 <sup>lit</sup> ) + NaO (2 <sup>lit</sup> ), à 11° . . . . . | + 8,347 | } + 18,269 |
| + 2° NaO . . . . .                                                                                            | + 8,386 |            |
| + 3° NaO . . . . .                                                                                            | + 1,536 |            |
| + 4° NaO . . . . .                                                                                            | + 0,000 |            |

La phloroglucine dégage avec le premier et le deuxième équivalent d'alcali à peu près la même quantité de chaleur que le phénol normal et le phénol bibasique. Mais le troisième équivalent se compte autrement, à la façon d'un alcoolate ordinaire, presque entièrement dissocié par l'eau.

*Pyrogallol* : C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>O<sup>6</sup> = 126<sup>gr</sup>. Dissolution : — 3,71.

*Neutralisation* :

|                                                                                                               |         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> O <sup>6</sup> (12 <sup>lit</sup> ) + NaO (2 <sup>lit</sup> ), à 11° . . . . . | + 6,397 | } + 13,804 |
| + 2° NaO . . . . .                                                                                            | + 6,886 |            |
| + 3° NaO . . . . .                                                                                            | + 1,021 |            |
| + 4° NaO . . . . .                                                                                            | + 0,000 |            |

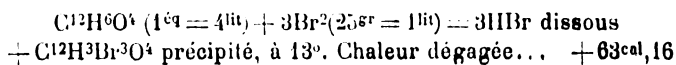
Le pyrogallol agit donc à la façon d'un phénol bibasique et d'un alcool ordinaire, comme la phloroglucine, quoique avec des valeurs un peu plus faibles. On voit que les trois atomicités de ces phénols ne sont pas semblables les unes aux autres ; pas plus que les deux atomicités de la pyrocatechine ; tandis que celles de la résorcine et de l'hydroquinon sont au contraire pareilles. L'un de nous a déjà signalé des diversités analogues dans l'étude des trois basicités des phosphates, comparées à celles des citrates et des acides forts ou faibles de diverses catégories.

On peut s'en rendre compte dans la série aromatique, en remarquant que parmi les tridérivés isomères, un seul résulte de 3 substitutions-non contiguës (1,3,5 : méta-méta) ce serait le seul phénol tribasique, inconnu jusqu'ici. Tous les autres offrent au moins deux substitutions contiguës : ce qui nous ramène au cas de la pyrocatechine avec une basicité de plus. Tels sont la phloroglucine et le pyrogallol. On pourrait même admettre que trois substitutions contiguës (1.2.3) répondent à la fonction acide la plus faible (pyrogallol ?). En tous cas, l'importance des mesures thermo-chimiques pour établir la vraie fonction des séries d'isomères aromatiques est manifeste.

**Substitutions bromées des phénols polyatomiques :**  
par MM. BERTHELOT et WERNER.

Nous avons poursuivi l'étude des substitutions bromées dans la série aromatique, et nous avons étendu aux phénols polyatomiques les mesures et l'application des méthodes définies par nos recherches sur le phénol normal (*Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, 1884). Nous allons exposer d'abord nos expériences sur la résorcine et l'orcine (phénols diatomiques), qui fournissent chacune un dérivé tribromé, susceptible d'être employé pour leur dosage analytique.

*Résorcine*,  $C^{12}H^6O^4$ ,

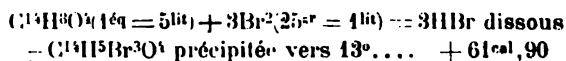


*Tribromorésorcine*.  $C^{12}H^3Br^3O^4$ .

La tribromorésorcine dissoute ne modifie pas la limite de neutralisation des alcalis, accusée par l'hélianthine A de Joly. Au contraire, elle peut être titrée comme monobasique en présence de phthaléine du phénol, ce qui permet d'en mesurer la solubilité:

En présence du tournesol, le virage n'est pas net et se fait entre 1 et 2 équivalents.

*Orcine*,  $C^{14}H^8O^4$  :



La tribromorcine dissoute ne modifie pas notablement la limite de neutralisation des alcalis, ni avec l'hélianthine A, ni avec la phthaléine du phénol, ni avec le tournesol.

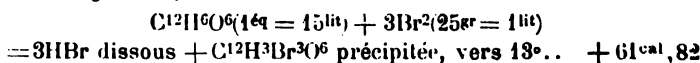
En somme la substitution de 3 équivalents de brome a dégagé, le phénol et le brome étant dissous à l'avance :

|                        |         |
|------------------------|---------|
| Phénol normal. . . . . | + 68,45 |
| Résorcine . . . . .    | + 63,16 |
| Orcine. . . . .        | + 62,90 |

Ces quantités sont voisines, surtout les deux dernières, quoique non identiques, le phénol normal donnant le plus de chaleur.

Venons aux phénols triatomiques.

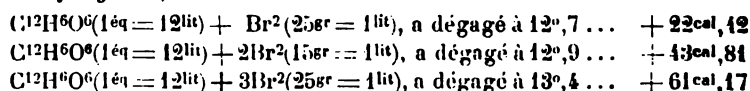
*Phloroglucine*,  $C^{12}H^6O^6$  :



On a négligé la dissolution d'une petite quantité du dérivé.

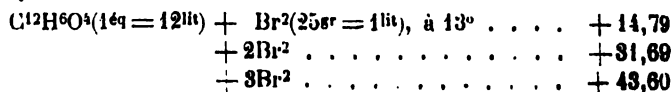
Le nombre observé est plus faible qu'avec la résorcine, laquelle est déjà surpassée par le phénol; il semble donc que la chaleur dégagée diminue en raison inverse du degré de l'atomicité des phénols, tout en conservant des valeurs voisines dans les trois cas.

*Pyrogallol*,  $C^{12}H^6O^6$  :



Ces chiffres fournissent un résultat final analogue aux autres phénols et un dégagement de chaleur à peu près proportionnel à la dose de brome employé. Mais la nature des produits n'est pas définie avec certitude, tout demeurant dissous. Aussi les donnons-nous seulement comme une première indication, sur laquelle nous nous proposons de revenir. La même observation s'applique aux expériences suivantes :

*Pyrocatechine*,  $C^{12}H^6O^4$  :



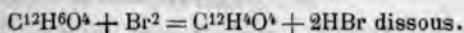
# **BERTHELOT. — RÉACTION DU BROME**

Ces chiffres établissent une différence profonde  
oxyphénols isomères; la chaleur dégagée est progr  
avec la résorcine et le pyrogallol, mais la chaleu  
une même dose de brome n'est guère que les deu  
pyrocatéchine. L'hydroquinon se comporte d'une l  
lérente encore.

*Hydroquinon*,  $C^{12}H^6O^4$

|                                                                                 |           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----|
| $C^{12}H^6O^4(1^{li} = 12^{li}) + Br^2(25^{gr} = 1^{li}), à 12^{\circ} . . . .$ | $+ 12,21$ | cal |
| $+ 2Br^2 \quad \gg \quad 10,5 . . . .$                                          | $+ 13,60$ |     |
| $+ 3Br^2 \quad \gg \quad 10,5 . . . .$                                          | $+ 14,21$ |     |
| $+ 4Br^2 \quad \gg \quad 10,5 . . . .$                                          | $+ 14,59$ |     |

Ces résultats montrent que l'hydroquinon se comporte tout  
autrement que ses isomères, la résorcine et la pyrocatéchine, et  
qu'il ne fournit pas, du moins immédiatement, le produit tri-  
bromé. La réaction, quoique évidemment complexe, semble ré-  
pondre dans tous les cas, et quelle que soit la quantité de brome,  
à un phénomène fondamental prépondérant; c'est sans doute la  
séparation de 2 équivalents d'hydrogène avec production du  
quinon,



Ce phénomène répondrait dès lors (tout dissous) à un dégage-  
ment voisin de + 14 calories; d'où résulterait, par la combi-  
naison de l'hydrogène et du quinon, soit dans l'état dissous, soit  
dans l'état solide (les chaleurs de dissolution étant presque les  
mêmes).



Nous signalons ce chiffre sans y insister pour le moment, la  
réaction demandant une étude plus complète. Disons seulement  
qu'il serait supérieur à la chaleur de combinaison de l'aldéhyde  
avec l'hydrogène pour former l'alcool, les deux corps liquides,  
soit + 28 calories. Les réactions de la série de l'hydroquinon  
offrent une riche moisson aux expériences thermochimiques :  
mais chacune d'elles réclame un examen spécial et approfondi.  
Nous en poursuivons l'étude.

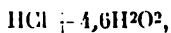
**Réaction du brome sur les chlorures et sur l'acide chlorhydrique.**  
**Nouvelle classe de perbromures; par M. BERTHELOT.**

1. J'ai fait de nouvelles expériences sur la réaction exercée  
entre le brome et les chlorures ou l'acide chlorhydrique, afin d'en

préciser le caractère, au double point de vue chimique et thermique. Ces expériences établissent que la réaction en question dégage toujours de la chaleur, aussi bien que la réaction inverse. Dans les deux cas, la transformation du système est toujours exothermique : c'est là une question de fait et de mesure calorimétrique, indépendante de toute théorie.

Elle s'explique par la production des composés secondaires : chlorure de brome, perbromures métalliques, sels doubles ou chlorobromures. Ces derniers se forment spécialement au voisinage du rouge et ils interviennent dans les réactions développées à de hautes températures; j'en ai établi l'existence, les caractères et la chaleur de formation dans un travail considérable publié l'an dernier avec M. Ilsvay. Je vais aujourd'hui mettre en évidence un nouveau groupe de composés secondaires, non soupçonnés jusqu'à présent et formés par l'addition du brome aux chlorures; à la façon des perbromures alcalins que j'ai déjà fait connaître.

2. Prenons, par exemple, de l'acide chlorhydrique fumant, d'une densité 1,153, répondant sensiblement aux rapports



et ajoutons-y du brome pur : ce liquide s'y dissout en grande quantité. Au bout de quelques minutes d'agitation vers 12°, 100 centimètres cubes de la liqueur primitive ont dissous 38<sup>gr</sup>,4 de brome. Cette dose augmente un peu avec le temps jusque vers 40<sup>gr</sup>,1. A ce moment, le rapport entre l'acide chlorhydrique et le brome en poids répond à 36,5 : 40,4; soit très sensiblement :  $2\text{HCl} + \text{Br}$ . Je donne ces chiffres pour préciser; ils varient d'ailleurs avec la concentration et la température. La dose de brome ainsi dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré est très supérieure à celle qui se dissoudrait dans l'eau pure, soit 3<sup>gr</sup>,2 pour 100 centimètres cubes. Il est clair qu'il se forme dans ces conditions et par addition un véritable *bromure d'acide chlorhydrique*, comparable au *perchlorure d'hydrogène*, dont j'ai établi l'existence, il y a quelques années (1). Ce bromure est d'ailleurs dissocié dans les conditions actuelles, car le brome peut en être séparé à froid par un courant d'air prolongé : circonstance qui montre en outre qu'il ne s'agit pas ici, du moins pour la portion principale, d'un déplacement du chlore par le

(1) *Annales de chimie*, 5<sup>e</sup> série, t. 33, p. 402; 1881.

brome dans l'acide chlorhydrique. Le dosage a montré en effet que ce déplacement s'élevait seulement à  $\frac{1}{300}$  d'équivalent. J'ai trouvé pour la chaleur dégagée dans la réaction précédente  $+0^{\text{cal}},95$  pour Br liquide dissous : chiffre double de la chaleur de dissolution du brome dans l'eau pure :  $+0,59$  à  $11^{\circ}$  d'après mes mesures ;  $0,54$  d'après M. Thomsen à  $18^{\circ}$ .

Tous ces chiffres accusent la formation d'un composé spécial, un perbromure d'acide chlorhydrique, qui répondrait sans doute à la formule  $\text{HCl} + \text{Br}^2$ , si on pouvait l'obtenir non dissocié. Il est en tout cas comparable au perbromure de potassium que j'ai étudié (1), et au periodure de potassium cristallisé, dont j'ai également mesuré la chaleur de formation.

$\text{HCl}$  concentré  $+ \text{Br}^2$  gazeux, dégagerait, d'après les chiffres ci-dessus. . . . .  $+9^{\text{cal}},1$

Or j'ai trouvé précédemment, avec un acide de même concentration :

$\text{HCl}$  concentré  $+ \text{Cl}^2$  gazeux. . . . .  $+9^{\text{cal}},4$

On néglige ici la substitution du brome au chlore, laquelle a absorbé  $\frac{11,800}{300} = 0,04$ , tous les corps étant dissous dans l'eau, circonstance qui doit la rendre instantanée. Cette trace de réaction inverse est due à l'existence des composés secondaires et dissociés, parmi lesquels figure le nouveau perbromure. Mais l'action totale réellement observée est exothermique, la substitution n'en représentant qu'une très petite fraction, compensée, et au delà, par la somme thermique des combinaisons simultanées ; le tout conformément au principe du travail maximum.

3. L'acide chlorhydrique concentré dissout aussi l'iode en proportion beaucoup plus forte que l'eau, ce qui est l'indice d'une combinaison spéciale (periodure). En effet, j'ai trouvé que 1 litre de cet acide (densité 1,153) a dissous  $68^{\text{gr}},04$  d'iode, la liqueur n'étant pas encore saturée ; tandis que l'eau pure n'en dissout guère que  $0^{\text{gr}},14$ .

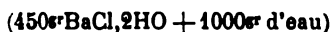
4. On obtient des résultats analogues avec le brome et l'acide chlorhydrique étendu.

5. Voici maintenant des expériences faites sur les chlorures alcalins et sur le chlorure d'argent.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. 21, p. 375 à 378.



Une solution de chlorure de baryum, presque saturée à froid,

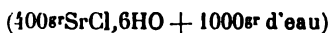


a dissous 115 grammes de brome, poids presque quadruple de celui dissous par le même poids d'eau pure. La chaleur dégagée a été trouvée de  $+ 0^{\text{cal}},56$  pour Br liq. = 80 grammes.

Cette liqueur ne précipite pas le brome par dilution avec l'eau. Elle a été étendue de son volume d'eau, et l'on y a fait passer un courant d'air froid. L'entraînement complet du brome a été beaucoup plus lent qu'avec l'acide chlorhydrique, et l'on n'est pas parvenu même, après plusieurs heures à une élimination totale de l'élément halogène, accusé par la réaction de l'iodure de potassium, ce qui atteste la stabilité des dernières traces du perbromure. On a changé en sel d'argent d'une part le chlore de la liqueur, d'autre part le brome entraîné et condensé dans la potasse. Ce dernier contenait, d'après l'analyse, 1 centième d'équivalent de chlore. On voit combien est faible le déplacement de ce dernier élément. Cette dose répond à une absorption de  $- 0^{\text{cal}},11$ ; la résultante thermique observée étant toujours un dégagement de chaleur.

La même liqueur de chlorure de baryum a dissous  $1^{\text{gr}},72$  d'iode, c'est-à-dire douze fois autant que l'eau pure.

6. Une solution de chlorure de strontium presque saturée



a dissous 92 grammes de brome, trois fois autant que l'eau pure. Chaleur dégagée :  $+ 0^{\text{cal}},50$  pour Br liq. = 80 grammes. Cette liqueur s'est comportée exactement comme la solution de chlorure de baryum, sous l'influence d'un courant d'air froid. Le brome ainsi entraîné et condensé dans la potasse contenait 1,2 centième d'équivalent de chlore. Ce faible déplacement avait absorbé  $- 0^{\text{cal}},13$ , chiffre qu'il conviendrait d'ajouter avec le signe contraire aux  $+ 0^{\text{cal}},50$  signalés ci-dessus. En tout cas, l'action d'ensemble observée est exothermique.

La même liqueur de chlorure de strontium a dissous  $1^{\text{gr}},91$  d'iode, neuf fois autant que l'eau pure.

7. Enfin j'ai opéré avec du chlorure d'argent pur ( $21^{\text{gr}},5$ ) précipité fraîchement, lavé à l'abri de la lumière par décantation et exempt de toute réduction. Ce sel, tout humide, a été mis en suspension dans 600 centimètres cubes d'eau; agité avec du brome liquide, il a dégagé  $+ 0^{\text{cal}},50$  pour Br =  $80^{\text{gr}}$  dissous. 1

retient ensuite le brome avec une grande opiniâtreté. On d'un composé en partie dissocié et demeure inerte en émulsion. Cependant un courant d'air froid très prolongé élimine presque en totalité le brome. On en a complété la séparation dans le vide, à froid, puis on a desséché le sel obtenu définitivement. Il renfermait 2 centièmes d'équivalent de chlore : ce qui répondrait, à une absorption de  $0^{\text{ml}},23$  si la substitution se passait seule. Mais elle est accompagnée nécessairement par d'autres combinaisons, attendu que le résultat total des actions observées est un dégagement de chaleur.

8. En résumé, l'acide chlorhydrique et les chlorures très concentrés dissolvent le brome en quantité considérable et avec dégagement de chaleur : double circonstance qui atteste l'existence de certaines combinaisons formées par addition (perbromures de chlorures).

Ces combinaisons sont accompagnées par la substitution d'une très petite quantité de chlore par le brome, substitution qui répond à un phénomène secondaire et négligeable dans les conditions ordinaires. Elle est accomplie au milieu d'un ensemble de réactions directes, donnant lieu à un dégagement de chaleur très supérieur à l'absorption que produirait la substitution, si elle avait lieu isolément. Ce serait donc une *erreur de fait* que d'affirmer que cette substitution, si peu importante d'ailleurs, développe, dans les conditions où elle s'accomplit réellement, un phénomène endothermique.

Le déplacement direct du brome par le chlore est la réaction fondamentale : les chimistes l'avaient seule envisagée et regardée même comme exclusive, au point de l'utiliser dans l'analyse, jusqu'à ces dernières années. Elle est exothermique, comme toute réaction directe et simple. Cependant, on peut observer une trace de la réaction inverse, c'est-à-dire du déplacement du chlore par le brome. Mais ce déplacement accessoire n'est pas simple. Au contraire, j'ai établi par de nombreuses expériences qu'il est subordonné à la formation de certains composés secondaires, tels que le chlorure de brome, les perbromures de bromures, les perbromures de chlorures que je viens de signaler, enfin les chlorobromures métalliques. Les uns de ces composés existent surtout à basse température, quoiqu'on puisse encore en constater l'existence jusqu'au rouge (periodure de potassium) ; les autres, tels que les chlorobromures doubles, se forment et

interviennent principalement vers le rouge, d'après les expériences que j'ai publiées avec M. Illosvay.

Ces composés divers étant dissociés en partie, dans les conditions mêmes où ils prennent naissance, leur dissociation donne lieu à des équilibres entre le chlore et le brome et règle la proportion de ces équilibres, conformément aux lois générales de la Thermochimie. Dans tous les cas, il importe d'observer que la formation de ces composés et la faible substitution simultanée qu'ils déterminent, fournissent en définitive, et comme somme totale de la métamorphose accomplie, un dégagement de chaleur. C'est là une question de fait, indépendante de toute théorie.

J'avais déjà fourni une démonstration expérimentale analogue (1) pour deux actions inverses du même ordre, celle du chlorure d'argent sur le bromure de potassium, action normale, fondamentale; et celle du bromure d'argent sur le chlorure de potassium, action accessoire, subordonnée aussi à certaines formations secondaires de sels doubles. Dans toutes ces réactions directes et réactions inverses, telles qu'elles s'accomplissent, je le répète, l'observation établit qu'il y a pareillement dégagement de chaleur et, dès lors, vérification complète du principe de travail maximum.

#### Sur les urines pathologiques : par M. A. VILLIERS.

1. M. Bouchard et M. Pouchet ont annoncé l'existence d'alcaloïdes dans l'urine normale. L'étude que j'ai entreprise sur ce sujet m'a conduit à des résultats différents et m'a montré que ces alcaloïdes n'existent que dans les urines pathologiques.

J'ai fait trois séries d'expériences, la première sur moi-même, la seconde sur un certain nombre de personnes en bonne santé, la troisième sur des personnes atteintes de maladies diverses, et j'ai cherché à constater dans les urines provenant de sources fort diverses la présence ou l'absence de ces alcaloïdes, en opérant chaque fois sur un ou deux litres d'urine. Après avoir évaporé à sec ces urines acidifiées, d'abord à chaud puis dans le vide, j'ai repris le résidu par l'alcool absolu, j'ai évaporé dans le vide la solution alcoolique filtrée, puis j'ai repris ce second résidu par une goutte d'eau. Je me suis restreint à manifester dans cette solution la présence des alcaloïdes, et à y caractériser leur nature alcaline en les déplaçant par les carbonates

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (5<sup>e</sup> série), t. 39, p. 235.

alcalins en présence de l'éther, en les enlevant par dissolution étherée par l'agitation avec une goutte par l'acide chlorhydrique, et en répétant dans chaque cas ces deux opérations alternatives. Ainsi isolés, à l'état de chlorhydrate, ils produisent les réactions générales des alcaloïdes, mais vu la faible proportion dans laquelle on les trouve dans les urines, je n'ai pas cherché à les différencier entre elles.

2. J'ai constaté que l'urine provenant de moi-même, et émise pendant un parfait état de santé, ne contenait aucune trace d'alcaloïdes. J'ai recommencé cette expérience cinq fois, et j'ai obtenu cinq fois un résultat absolument négatif. D'autre part, j'ai répété le même essai à deux moments où j'étais légèrement indisposé, la première fois par une légère bronchite, la seconde fois par un malaise mal défini, accompagné de fièvre. Ici les résultats ont été différents, et j'ai pu constater fort nettement la présence d'alcaloïdes dans l'urine.

3. Les résultats obtenus avec les urines de neuf personnes, qui m'ont dit n'éprouver aucune sorte d'indisposition, ont été, dans sept cas, absolument négatifs; dans deux autres, j'ai constaté la présence d'alcaloïdes.

4. On peut conclure de ces deux séries d'expériences que les urines normales émises en bonne santé ne contiennent pas d'alcaloïdes, mais que ces dernières peuvent apparaître dans des indispositions même légères, et aussi probablement dans le cas de lésions plus ou moins anciennes et persistantes, qui passent inaperçues par suite de l'habitude, et dont une recherche de ce genre permettra peut être un jour de faire le diagnostic.

La présence des alcaloïdes dans quelques-uns des cas précédents montre que l'on doit généralement en constater la présence, si on les recherche dans une grande quantité d'urine émise pendant une longue période par le même individu, et dans des urines mélangées; même dans le cas où ces urines paraissent devoir être normales. M. Pouchet a, dans ses recherches, opéré sur de très grandes quantités d'urines mélangées. C'est là évidemment la cause de la différence de ses résultats avec les miens.

5. J'ai constaté la présence constante d'alcaloïdes dans les urines de personnes atteintes de maladies diverses : rougeole, diphtérie, pneumonie, phthisie, abcès à la tête (1); ces personnes

(1) Dans un cas de tétanos, je n'ai pas trouvé d'alcaloïde.

n'avaient pris aucun médicament renfermant un alcaloïde. M. Bouchard en a trouvé aussi dans l'urine des typhoïques.

6. Il résulte de ces recherches que l'urine normale ne contient pas de matière alcaloïdique, et que dans le cours d'un grand nombre de maladies, même fort légères, des alcaloïdes, dont les proportions et les propriétés toxiques sont probablement fort variables, se forment dans certains organes, passent dans le courant de la circulation et sont éliminés par les reins. Entre cette formation et cette élimination, une lutte doit s'établir ; si l'élimination est moins rapide que la formation, il doit survenir une véritable intoxication. Peut-être un grand nombre de cas mortels doivent-ils être attribués à des lésions des reins, produites soit par une cause étrangère, soit par l'action même du poison sur ces organes, lésions diminuant leur action éliminatrice. L'ingestion de doses d'eau massives dans l'organisme pourrait peut-être, dans un grand nombre de cas, faciliter l'élimination des matières alcaloïdiques. C'est là probablement le mode d'action le plus réel de la plupart des tisanes administrées dans les diverses maladies.

**De l'action de l'ammoniaque sur les solutions des sels  
de potassium ; par M. H. GIRAUD.**

L'ammoniaque n'a pas la même solubilité dans les solutions salines que dans l'eau pure. Lorsqu'on sature d'ammoniaque la solution d'un sel sur lequel ce gaz n'a pas d'action chimique, on observe dans certains cas qu'une partie du sel se précipite (1).

La plupart des sels de potassium sont moins solubles dans l'eau chargée de gaz ammoniac que dans l'eau pure. Les uns, comme le sulfate, l'oxalate, le ferrocyanure et les phosphates de potassium, sont en partie précipités, si à leur solution saturée, on ajoute une solution aqueuse saturée d'ammoniaque.

D'autres, comme le chlorure, le nitrate, le chorate ne se précipitent que si l'on sature d'ammoniaque leur solution saturée. Le carbonate et le sulfate se comportent surtout d'une façon remarquable.

*Carbonate de potassium.* — Si on sature d'ammoniaque une dissolution très concentrée de carbonate de potassium, il ne se

(1) Raoult a étudié la solubilité de l'ammoniaque dans les solutions salines d'où le sel n'est pas précipité et a donné une loi de cette solubilité. Raoult, *Comptes rendus*, t. 72, p. 1078.

forme pas de précipité, mais on observe un phénomène qui vient d'être observé également par M. André dans l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de zinc (1). On voit se former des gouttes d'un liquide qui se rassemble rapidement à la partie supérieure, il contient la plus grande partie de l'ammoniaque, tandis que la couche inférieure renferme presque tout le carbonate de potassium.

Si on ajoute du carbonate de potassium sec à une solution saturée d'ammoniaque, on voit également se former deux couches, tandis qu'un peu d'ammoniaque se dégage. En mélangeant des solutions saturées et froides, de carbonate de potassium et d'ammoniaque, on obtient également deux liquides non miscibles. Si on ajoute goutte à goutte de l'eau, en agitant, on voit l'une des deux couches diminuer de volume et bientôt l'on n'a plus qu'un liquide homogène.

Si l'on enferme dans un tube scellé ce mélange des deux liquides et que l'on chauffe lentement, on voit l'une des deux couches diminuer de volume et bientôt disparaître; le liquide homogène se sépare de nouveau en deux couches par le refroidissement. Cette séparation a lieu à une température constante pour un même mélange, et cette température varie rapidement avec les proportions d'eau et d'ammoniaque.

J'ai préparé différents mélanges dans lesquels cette température variait de 0 à 50°. Lorsque le tube est à la température pour laquelle a lieu cette séparation, une très faible variation de température détermine la précipitation ou la redissolution. Avec un tube pour lequel cette température critique est de 29°, on produit facilement la dissolution en tenant le tube dans la main; en le laissant refroidir, on voit bientôt se produire un trouble dans toute l'étendue du liquide; si à ce moment on pose un instant le bout du doigt en un point du tube, on voit se produire autour de ce point une zone limpide qui s'accroît pendant quelques instants.

Les acides colorants paraissent se dissoudre en plus grande quantité dans la couche ammoniacale; le rouge d'orseille ne colore pas la couche inférieure, et colore en violet la couche supérieure; le tournesol les colore toutes deux en bleu, et un mélange d'orseille et de tournesol colore la couche supérieure en violet et l'autre en bleu.

(1) André, *Bulletin de la société chimique*, 1885.

**Sulfate de potassium.** — De tous les sels de potassium le sulfate est le moins soluble dans l'eau chargée d'ammoniaque (1). Si on ajoute à de l'ammoniaque aqueuse saturée quelques gouttes d'une solution de sulfate de potassium, il se forme un précipité cristallin qui ne se dissout que dans un très grand excès d'ammoniaque, mais disparaît facilement si l'on ajoute un peu d'eau pure.

J'ai mesuré la solubilité du sulfate de potassium dans l'eau chargée de différentes quantités d'ammoniaque ; je me suis servi d'ammoniaque aqueuse renfermant 35 0/0 de gaz ammoniac. J'ai opéré de la façon suivante :

On introduit dans un flacon bien sec une quantité en excès de sulfate de potassium pur, pulvérisé, on y ajoute un volume connu d'eau, on laisse dissoudre une partie du sel, puis on ajoute un volume mesuré d'ammoniaque, qui détermine une précipitation ; on bouche hermétiquement ; on laisse 48 heures dans une pièce à température constante en agitant fréquemment, et on évapore un volume mesuré du liquide.

J'ai obtenu les chiffres suivants à une température de 20°.

| Volume d'eau distillée. | Volume d'ammoniaque à 25 %. | Ammoniaque contenue dans 100°. | Poids de $\text{SO}^*\text{K}^2$ dissous dans 100°. |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 100                     | 0                           | 0                              | 10°.804                                             |
| 400                     | 100                         | 6°.086                         | 4°.100                                              |
| 100                     | 100                         | 15°.37                         | 0.828                                               |
| 100                     | 400                         | 24°.69                         | 0.140                                               |
| 0                       | 100                         | 31°.02                         | 0.042                                               |

Ces chiffres ont servi à tracer la courbe ci-contre.

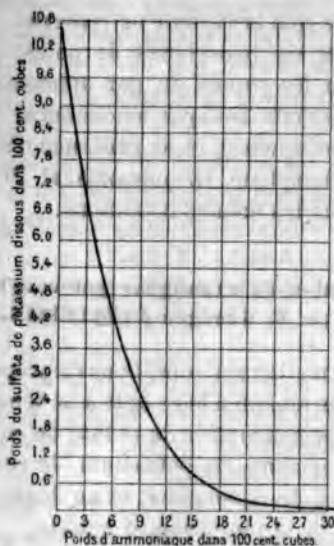
Dans l'eau saturée à refus d'ammoniaque à la température de 19°, j'ai trouvé 0°.365 de  $\text{SO}^*\text{K}^2$  par litre.

Le sulfate de potassium précipité de sa solution par l'ammoniaque offre une apparence cristalline ; vu au microscope il se présente sous la forme de prismes allongés souvent groupés en forme d'X.

Ce précipité ne contient pas d'ammoniaque combinée ; si on le filtre rapidement et qu'on le presse fortement entre des feuilles de papier à filtrer, il ne retient plus d'ammoniaque.

(1) Liebig a fait remarquer que le sulfate de potassium est insoluble dans la potasse d'une densité de 1.25.

COURBE DE SOLUBILITÉ DU SULFATE DE POTASSIUM A 20° DANS L'EAU  
CHARGÉE D'AMMONIAQUE.



Cette faible solubilité du sulfate de potassium pourrait être utilisée comme caractère analytique, car elle lui est particulière : le sulfate d'ammoniaque est très soluble dans l'ammoniaque saturée, celui de sodium l'est peu, mais beaucoup plus que celui de potassium ; j'ai trouvé que 1 litre d'eau saturée d'ammoniaque à 20° dissout 6<sup>gr</sup>,32 de sulfate de sodium anhydre.

Une solution de sulfate de sodium ou d'ammonium dans l'eau saturée d'ammoniaque donne dans les solutions d'un sel de potassium dans l'ammoniaque saturée, un précipité de sulfate de potassium, une solution ammoniacale de sulfate de chaux les précipite également.

Enfin des liqueurs potassiques assez étendues pour ne plus précipiter par le tartrate acide de sodium, ni le tétrachlorure de platine (sans addition d'alcool), précipitent encore abondamment, après saturation par l'ammoniaque gazeuse, si on y ajoute une solution ammoniacale de sulfate de sodium.

Toutefois cette solubilité est trop grande et sa différence avec celle du sulfate de sodium trop faible pour permettre le dosage du potassium ou sa séparation quantitative d'avec le sodium, mais cette réaction peut servir à caractériser les sels de potas-



sium en présence de ceux du sodium dans beaucoup de cas, ou à déterminer une double décomposition presque totale entre un sel de potassium et un sulfate soluble d'un autre métal.

Il est nécessaire que la liqueur ne renferme pas d'acide phosphorique, en effet les phosphates de potassium et de sodium donnent lorsqu'on les sature de gaz ammoniac en solution, un précipité de phosphate basique ammoniacal, très peu soluble dans l'ammoniaque aqueuse, et en présence d'un sel ammoniacal il se forme du phosphate tri-ammoniacal  $\text{PO}_4(\text{AzH}_4)^3$ , encore moins soluble dans les mêmes conditions.

**Préparation du cyanogène par voie humide :**  
par M. Georges JACQUEMIN.

Recherchant de meilleures conditions de préparation du pourpre de M. Bong, je fus amené à faire agir à la température ordinaire une dissolution très concentrée de sulfate de cuivre sur une dissolution saturée de cyanure de potassium. Je remarquai un dégagement tumultueux de cyanogène, et un dégagement de chaleur de 40° au-dessus de la température initiale.

Balard, en 1844, et plus tard MM. Lallemand, Dufau, Bong, ont observé ce dégagement de cyanogène dans leurs travaux sur les cyanures de cuivre; Berzélius, Gerhardt, le signalent dans leurs traités de chimie organique. Seul, Gmelin (*Handbuch der organischen Chemie*, 1848) a proposé d'appliquer ce fait à la préparation du cyanogène, en faisant remarquer que cette opération ne donne que la moitié du cyanogène, et qu'il est facilement mélangé d'acide carbonique provenant du cyanate et du carbonate de potassium que peut contenir le cyanure : ce procédé est incomplet.

Le procédé que je vais indiquer est complet, puisque je retire tout le cyanogène du cyanure de potassium et que le gaz est pur.

Je place dans une cornue ou dans un ballon, disposé sur un bain-marie, 2 parties de sulfate de cuivre dissous dans 4 parties d'eau, et j'y fais arriver par intermittence, au moyen d'un entonnoir à robinet, une dissolution concentrée de 1 partie de cyanure de potassium pur. La réaction commence vivement à la température ordinaire, et quand le dégagement se ralentit on élève la température du bain-marie pour l'activer.

10 grammes de cyanure de potassium chimiquement pur m'ont donné 850 centimètres cubes de cyanogène pur. Le cyanure de

potassium pur du commerce fournit le même résultat, mais le gaz renferme quelquefois des traces d'acide carbonique.

Le cyanure cuivrique instable s'étant décomposé en cyanogène et en cyanure cuivreux stable, je me suis arrêté à deux procédés, que je considère comme m'appartenant, pour retirer le cyanogène du cyanure cuivreux.

Je décante le liquide surnageant du ballon ou de la cornue, je lave par décantation, et, dans le premier procédé, j'ajoute un léger excès de perchlorure de fer à 30° B. ou plus. L'action commence à froid, et il suffit d'élever légèrement la température pour qu'un abondant dégagement de cyanogène se produise. Le perchlorure de fer passe à l'état de protochlorure en cédant au cyanure cuivreux du chlore, qui met en liberté le cyanogène et forme du protochlorure de cuivre, lequel à son tour se bichlorure aux dépens de l'excès de persel de fer.

Mon second procédé consiste à ajouter au cyanure cuivreux lavé du peroxyde de manganèse et de l'acide acétique. On chauffe légèrement. Il se forme des acétates de cuivre et de manganèse et il se dégage du cyanogène. L'opération terminée, je remplace le tube à dégagement de la cornue par un récipient, j'ajoute de l'acide sulfurique au mélange des deux acétates, et je distille pour recueillir de l'acide acétique, qui me servira à l'opération suivante.

**Dosage du cyanogène mélangé à d'autres gaz ;**  
par M. Georges JACQUEMIN.

Le cyanogène obtenu par l'un ou l'autre des procédés que j'ai décrits pouvant renfermer de l'acide carbonique quand les matières premières ne sont pas suffisamment pures, il importe d'être en état d'apprécier aisément le degré de pureté de ce gaz.

Dans le cas de mélange du cyanogène avec de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote, de l'oxygène, on peut sans doute absorber le cyanogène par le peroxyde de manganèse, ou l'oxyde rouge de mercure, ou le minium, ou le peroxyde de plomb en persence de l'eau, mais un réactif absorbant liquide est préférable pour plus de célérité.

J'aurais pu appliquer à cette analyse une expérience de Beke-toff, conçue dans un autre but, mais de laquelle il résulte que l'acide acétique cristallisable, contenant au plus 4 à 5 0/0 d'eau, absorbe 80 fois son volume de cyanogène. En attendant que je

vérifie la possibilité de cette application, je crois devoir décrire le procédé que j'emploie.

J'ai fait choix de l'aniline comme absorbant du cyanogène, puisque ces deux corps s'unissent et engendrent de la cyaniline.

J'ai reconnu que l'aniline laissée en contact d'acide carbonique, d'oxyde de carbone ou d'air, pendant vingt-quatre heures, n'en absorbait pas en quantité appréciable, qu'elle absorbait au contraire le cyanogène avec une rapidité suffisante, surtout en agitant.

En opérant sur des mélanges de différents volumes de cyanogène et d'acide carbonique, il m'a toujours été facile de reconnaître le volume de l'un et l'autre des gaz mélangés.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

**Action de l'eau sur les sels doubles ; par M. F.-H. RAQUET (1).**

L'étude des abaissements moléculaires du point de congélation montre que, pour les sels doubles ordinaires, tels que chlorures doubles, aluns, etc., l'abaissement moléculaire est égal exactement à la somme des abaissements de chacun des deux sels. Font exception quelques cyanures doubles, le  $\text{PtCl}_4, 2\text{NaCl} - \text{HgI}_2, 2\text{KI}$ , etc.

Ces sels, formés avec grand dégagement de chaleur, sont fort stables et indécomposables par l'eau. Ils agissent par conséquent comme un sel unique, ou tout au moins comme un sel décomposé en partie seulement.

En prenant le rapport de l'abaissement, trouvé pour le sel double, à la somme des abaissements des constituants, on peut connaître la fraction de molécule du sel double décomposé par l'eau.

P. A.

### CHIMIE MINÉRALE.

**Recherches sur le titane ; par M. O. V. DER PFORDTEN (2).**

*Monosulfure de titane*  $\text{TiS}$ . — On l'obtient en réduisant par l'hydrogène sec et pur le bisulfure de titane qu'Ebelmen a pré-

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 914.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 727.

paré en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs de tétrachlorure de titane, à une température élevée. Des traces d'oxygène dans l'hydrogène empêchent la formation du monosulfure. Ce dernier est noir et se distingue en outre du bisulfure par son insolubilité dans les alcalis. Il est difficilement attaqué par l'acide azotique et par l'eau régale. Pour son analyse, on l'a attaqué par la soude et le salpêtre.

*Réduction de l'acide titanique.* — En réduisant l'acide titanique par l'hydrogène, Ebelmen a obtenu une perte de poids répondant environ à la production d'un sesquioxyde; l'auteur n'a jamais pu arriver qu'à l'oxyde bleu  $Ti^3O_3$ , que Deville a obtenu cristallisé en chauffant  $TiO_2$  dans une atmosphère chlorhydrique et réductrice.

*Acide titanique gélatineux.* — Cette modification a été obtenue accidentellement par M. Knop. On l'obtient lorsqu'on fond l'acide titanique avec  $CO_3K^2$ , qu'on lave le produit à l'eau tant que celle-ci devient alcaline et qu'on le traite ensuite à froid par de l'acide chlorhydrique à 36 0/0. Le liquide filtré se prend bientôt en gelée. Cette modification est beaucoup moins stable que la silice gélatineuse; elle se transforme en acide métatitanique par l'ébullition avec l'eau.

ED. W.

**Réduction du sulfure de molybdène; par M. G. V. DER  
PROORTEN. (1).**

Le disulfure de molybdène, qui se forme lorsqu'on réduit le trisulfure dans un courant d'hydrogène, peut lui-même, malgré l'assertion de H. Rose, subir une réduction lorsqu'on élève la température. Le produit final de l'action de l'hydrogène *sec* à la température du chalumeau à gaz, est le *molybdène métallique*, exempt de soufre. Il est probable que H. Rose ne faisait pas usage d'hydrogène sec. Le sulfure de molybdène naturel est réduit à l'état métallique comme le trisulfure précipité, mais à une température plus élevée, et le produit retient du soufre. Le sulfure en lamelles perd 32 à 36 0/0 de soufre au lieu de 40 lorsqu'on le chauffe pendant 40 minutes dans un courant d'hydrogène, à l'aide d'une bonne soufflerie; le métal conserve la forme du sulfure. Le sulfure, finement divisé, perd 39,5 0/0 de soufre.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 731.

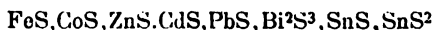
La réduction du sulfure précipité pur offre un bon mode de préparation du molybdène.

Le procédé de dosage du molybdène par la transformation du trisulfure ou disulfure est néanmoins applicable si l'on opère dans de l'hydrogène non desséché. Mais il est préférable de pousser la réduction jusqu'au métal. Pour cela, on détache le précipité de sulfure du filtre, on incinère ce dernier à part et on réduit le tout dans le chalumeau, dans un courant d'hydrogène. L'opération est beaucoup plus rapide dans un creuset de platine que dans un creuset de porcelaine; seulement le platine paraît devenir cassant après un certain nombre d'opérations.

La fixation du poids atomique du molybdène par la réduction du trisulfure et disulfure, d'après le procédé de MM. Liechti et Kampe, est sujette à caution, car on ne peut pas être sûr qu'une petite partie du produit ne subit pas une réduction plus avancée. Cette méthode a donné les nombres 95,60-96,23. D'un autre côté, la réduction de l'acide molybdique en métal a fourni les nombres 95,65 (Dumas), 95,3 (Debray), 96,18 (Rammelsberg). De nouvelles expériences paraissent donc nécessaires, et peut-être la réduction totale des sulfures, comparée à celle de l'acide molybdique, fournirait-elle un bon moyen pour fixer ce poids atomique. ED. W.

**Action des chlorures de cuivre sur les sulfures métalliques ;**  
par M. E. RASCHIG (1).

Lorsqu'on traite les sulfures



par une solution de chlorure cuivreux dans le chlorure de sodium, il se forme les chlorures correspondants et du sulfure cuivreux. Le chlorure cuivrique, en solution étendue, agit d'une manière analogue, en donnant du sulfure cuivrique. Dans le cas du sulfure stanneux, il y a production de chlorure stannique et de sulfure cuivreux. En général, le sulfure de cuivre se trouve en partie oxydé par l'excès de chlorure cuivrique; celui-ci est transformé en chlorure cuivreux qui, suivant les cas, se précipite ou reste dissous dans les autres chlorures.

Le sulfure de mercure donne, avec le chlorure cuivreux, un produit d'addition jaune  $\text{HgSCuCl}$ . ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 697.

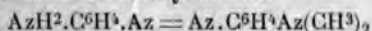
**Sur la forme cristalline du glucinium ;** par MM. W.-C. BROEGER et G. FLINK (1).

Le glucinium cristallise dans le système hexagonal, avec les faces  $p$ ,  $m$ ,  $h^1$ , plus celles de la pyramide hexagonale; l'inclinaison de ces dernières sur la base  $p$  est de  $118^\circ 43' 1/2$ ; le rapport des axes =  $1 : 1,8502$ . Les cristaux sont tantôt prismatiques, tantôt tabulaires, suivant la base. Ils sont très brillants et d'un gris d'acier.

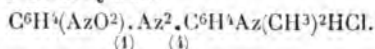
ED. W.

**Sur une nouvelle méthode pour rechercher l'acide azoteux ;**  
par M. Raph. MELDOLA (2).

La *p.-amidobenzolazodiméthylaniline*



est facilement convertie par l'acide azoteux en dérivé tétrazoïque, dont le chlorure  $\text{C}^6\text{H}^1\text{Az} \begin{matrix} \text{Az} = \text{Az}.\text{Cl} \\ \text{Az} = \text{Az}.\text{C}^6\text{H}^1\text{Az}(\text{CH}^3)_2 \end{matrix}$  possède la propriété de se colorer en blanc lorsqu'on expose sa solution étendue au contact de l'air. Cette réaction peut servir à la recherche de l'acide azoteux. On convertit la *p.-nitraniline* en dérivé diazoïque qu'on traite par la quantité théorique de diméthylaniline, dissoute dans HCl étendu. Le mélange rougit et laisse déposer, après quelques heures, à  $0^\circ$ , un précipité cristallin à reflets métalliques; c'est le chlorhydrate



On réduit ces cristaux par le sulfure ammonique, après les avoir dissous dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide chlorhydrique et avoir neutralisé la solution par l'ammoniaque. On verse alors la solution alcoolique dans l'eau et on laisse reposer. Après quelques heures, la base amidée se dépose sous forme d'une poudre orangée. On la purifie par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation par l'ammoniaque.

Pour utiliser cette base à la recherche de l'acide azoteux, on en fait une solution de  $0^{\text{re}},5$  par litre (HCl étendu); cette solution est rouge. Versée dans la solution d'un nitrite, avec quelques gouttes de HCl, on observe une coloration bleue par l'addition de  $\text{AzH}^3$ . On reconnaît ainsi 1 partie de nitrite de sodium dans 6400 parties d'eau. Cette solution possède l'avantage de se conserver longtemps sans altération.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 849.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 256.

**CHIMIE INDUSTRIELLE.****Sur le dosage des essences parfumées :**par **M. Alb. LEVALLOIS** (1).

Les essences parfumées, quelle que soit leur fonction chimique, absorbent le brome et l'iode, comme elles absorbent l'oxygène atmosphérique. De l'eau de brome se décolore très nettement dans une dissolution alcoolique ou aqueuse d'essence. L'odeur disparaît en même temps que la couleur.

Pour plus de sensibilité, il est nécessaire que la dissolution soit concentrée. A cet effet, l'auteur fait l'inverse de ce qu'on fait habituellement. Au lieu d'employer un alambic à col très rapproché de la surface du liquide, il soumet les vapeurs à une sorte de déflegmation à l'aide d'un petit réfrigérant. Car la quantité d'essence étant très petite dans le liquide bouillant, le mélange de vapeur d'eau et d'essence contient cette dernière à une pression bien inférieure à son maximum de tension à 100°; d'où il suit qu'on peut condenser une grande quantité de la vapeur d'eau sans liquéfier l'essence.

On peut, par ce procédé, concentrer 1 ou 5 gouttes d'essence, suivant sa nature, dans 20 à 50 centimètres cubes.

Cette dissolution est additionnée d'eau de brome, versée goutte à goutte, jusqu'à coloration persistante.

Un essai comparatif est fait avec une autre dissolution contenant des quantités connues d'essence.

P. A.

**Sur les propriétés antiseptiques du sulfure de carbone :**par **M. CKIANDI-BEY** (2).

Le sulfure de carbone est soluble dans l'eau à la dose de 2 à 3 milligrammes par litre. Cette solution, obtenue par une agitation vigoureuse, est un antiseptique des plus énergiques, doué d'une pénétration considérable. D'après l'auteur, le sulfure de carbone ne produirait point la paralysie chez les ouvriers et n'a point d'action nuisible sur les fonctions de la génération.

Le sulfure de carbone appliqué sur la peau est un révulsif des plus énergiques. La solution aqueuse peut servir de désinfectant pour l'arrosage des rues, pour le traitement des vignes phylloxérées. 10 litres de cette eau reviennent à un centime.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 977.(2) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 503.

**Note sur le même sujet; par M. PÉLIGOT (1).**

L'auteur a pu préparer des solutions de  $\text{CS}_2$  dans l'eau, renfermant 3<sup>cc</sup>,5 soit 4<sup>gr</sup>,52 par litre, à la température ordinaire.

Cette liqueur a une saveur sucrée, puis brûlante. Son odeur rappelle celle du chloroforme. L'ébullition chasse complètement le sulfure de carbone, avec formation d' $\text{H}_2\text{S}$ . A froid, au contraire, elle ne donne aucune coloration avec les sels de plomb.

Les alcalis, potasse ou baryte, donnent des carbonates, sulfo-carbonates et hyposulfites.

Cette solution arrête toute fermentation.

L'auteur est persuadé que l'emploi de cette solution contre le phylloxera serait beaucoup moins onéreux que celui des sulfo-carbonates, et la fertilisation serait faite du même coup, si on avait le soin d'ajouter quelque sel de potassium et de magnésium.

P. A.

**Sur le bleu méthylène et les corps analogues;**

par M. A. BERNTHSEN (2).

## III (3).

Si l'on soumet la thiodiphénylamine à l'action de l'acide nitrique, il se forme un mélange de deux corps isomères constitués par des *oxysulfures de thiodiphénylamine dinitrée*. Ces substances, réduites par le chlorure stanneux, se transforment en dérivés amidés incolores, qui, oxydés par le chlorure ferrique, fournissent des matières colorantes de la série du violet de Lauth (obtenu en traitant la p. phénylène-diamine par  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{Fe}^3\text{Cl}^6$ ).

L'auteur a étudié ces réactions d'une manière approfondie. Les résultats qu'il a obtenus sont consignés dans les lignes suivantes :

*Nitration de la thiodiphénylamine*. En ajoutant peu à peu 1 p. de thiodiphénylamine à 20 p. d'acide nitrique  $D = 1.44$ , maintenu à  $0-8^\circ$ , il y a d'abord dissolution; peu à peu il se dépose des cristaux jaunes, constitués par de l'*oxysulfure de*

l' $\alpha$ -dinitrodiphénylamine  $\text{AzH} \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 & -\text{AzO}^2 \\ & \text{SO} \\ \text{C}^6\text{H}^3 & -\text{AzO}^2 \end{matrix}$ . La liqueur mère

renferme un isomère plus soluble, que l'auteur nomme *oxysulfure de  $\beta$ -dinitrodiphénylamine*. Le dérivé  $\alpha$  est purifié par des lavages

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 387.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 611.

(3) Voir *Bull.* t. 41, p. 140.



à l'acide nitrique étendu et à l'eau et bouilli avec de l'alcool qui n'enlève que les impuretés. On obtient ainsi un résidu cristallin, d'un jaune clair, peu soluble dans les dissolvants usuels, sauf l'aniline bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement en lamelles ou en prismes rouge jaunâtre.

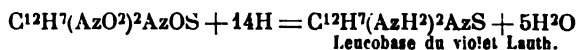
Quant à l'isomère  $\beta$ , on l'obtient en précipitant par l'eau les liqueurs mères provenant de la nitration; on lave à l'eau et on fait bouillir le produit avec de l'alcool qui ne dissout que les impuretés. Le corps nitré reste sous forme d'une poudre cristalline d'un beau jaune clair.

Si on nitre la thiodiphénylamine avec l'acide nitrique fumant  $D=1.5$  étendu de deux fois son poids d'acide acétique, on obtient un mélange du dérivé nitré précédemment décrit et d'un produit mononitré. En opérant avec un mélange de 20 grammes  $\text{HAzO}_3$ , ( $D=14$ ) 4 grammes eau, et 45 grammes d'acide acétique, on obtient un produit qui renferme jusqu'à 78 0/0 de dérivé mononitré.

En nitrant de l'acétylthiodiphénylamine avec 7 1/2 p. d'un mélange à parties égales d'acide acétique cristallisable et d'acide nitrique  $D=1.5$ , il se sépare une poudre d'un beau jaune, formée d'aiguilles microscopiques. Cette substance est constituée par l'oxysulfure d' $\alpha$ -dinitro-acétyl-diphénylamine :

$\text{C}^{12}\text{H}^6(\text{AzO}^2)^2\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{SO}$ . La potasse étendue dissout la matière en la saponifiant.

*Transformation en matières colorantes des produits décrits plus haut.* On chauffe au bain-marie le corps nitré avec de l'étain, de l'acide chlorhydrique et du  $\text{SnCl}^2$ , jusqu'à décoloration complète. La réduction peut être exprimée par l'équation suivante :



Leucobase du violet Lauth.

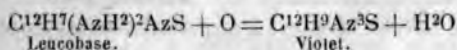
On étend d'eau et on oxyde par le chlorure ferrique après avoir éliminé l'étain par le zinc métallique. La matière colorante se forme immédiatement et se précipite en flocons d'un violet bleu; on filtre, on lave à l'eau salée et on décompose le sel double par la soude. La base de la matière colorante, qui est insoluble dans l'eau, est mise ainsi en liberté.

Le corps qui dérive du dérivé  $\alpha$ -dinitré est identique au *violet de Lauth*. Il se dissout en violet dans l'acide chlorhydrique étendu; par addition d'acide chlorhydrique la couleur vire au bleu. L'acide sulfurique donne une liqueur verte; par addition d'eau, le liquide devient successivement bleu et violet.

Les dissolutions alcooliques de la base sont d'un [ ] et possèdent une fluorescence rouge brun ; en chauffant, la couleur devient ponceau en passant par le violet rouge.

Les réducteurs transforment le violet en une substance incolore ; et la base cristallisée dans l'alcool étendu et bouillant, se présente sous forme de lamelles ou d'aiguilles jaunâtres. Le sulfate est peu soluble dans l'eau.

D'après l'analyse, la base du violet Lauth a pour formule  $C^{12}H^9Az^3S$  ; sa formation au moyen de la diphénylamine peut être exprimée par l'équation suivante :



Le chlorhydrate (violet Lauth) cristallise en aiguilles vertes, brillantes, peu solubles dans l'eau.

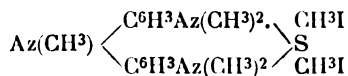
*Violet isomère (β).* L'oxysulfure de β-dinitro-diphénylamine peut également fournir une matière colorante par réduction et oxydation successives. Le violet β ainsi obtenu, est beaucoup plus soluble dans l'eau que le violet Lauth (α) ; en outre, il renferme 2 mol. de HCl, ce qui indique qu'il est constitué par le chlorhydrate d'une base diacide. La nuance du violet β tire beaucoup plus sur le rouge. Par addition d'acide chlorhydrique, la couleur ne change pas. L'acide sulfurique donne une liqueur violette. Les dissolutions de la base dans les dissolvants neutres sont d'un rouge orange. Ces réactions permettent de différencier nettement le violet β de son isomère le violet Lauth.

Les dérivés mononitrés dont il a été question plus haut, peuvent également se transformer en matières colorantes violettes plus rouges que les corps décrits précédemment.

La méthylthiodiphénylamine, soumise aux opérations qui donnent le violet Lauth avec le dérivé non méthylé, fournit des matières colorantes d'un vert bleuâtre qui n'ont pas encore été étudiées.

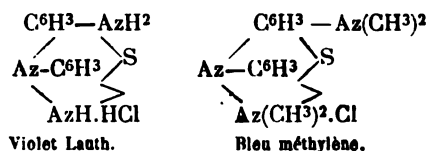
*Constitution du bleu méthylène.* En chauffant à 90-100°, la leucobase du bleu avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, on obtient un iodométhylate identique à celui qu'on prépare avec la leucobase du violet de Lauth.

Or, ce dernier a évidemment pour formule :



D'où il ressort que la leucobase est un dérivé tétraméthylé de la leucobase du violet. Cette dernière étant à envisager comme une amidothiodiphénylamine, la leucobase du bleu est de la tétraméthyldiamidothiodiphénylamine.

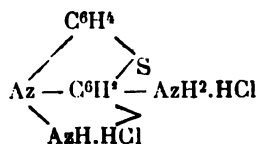
Quant aux matières colorantes elles-mêmes, l'auteur leur attribue les formules suivantes :



Ces formules tendent à faire envisager la base du violet Lauth comme une amine primaire et celle du bleu comme un ammonium. Les propriétés de ces deux matières colorantes s'accordent assez bien avec cette hypothèse. En effet, le violet est précipité immédiatement par l'ammoniaque et la base obtenue se dissout dans l'éther; le bleu ne donne pas cette réaction.

Les matières colorantes sulfurées sont intermédiaires entre les dérivés colorés du triphénylméthane et les couleurs azoïques. Elles participent en quelque sorte de la nature de ces dernières, par la liaison de deux atomes d'azote qui détermine leurs propriétés colorantes.

Quant au violet isomère obtenu au moyen du dérivé  $\beta$ -dinitré, l'auteur admet, eu égard à sa nature de base diacide, qu'il possède la formule suivante :



En ce qui concerne la position des groupes substituants par rapport à l'azote central, la formation du violet Lauth au moyen de la p. phénylène-diamine nous montre que les deux groupes amidogènes occupent la position para relativement à l'atome d'azote comme aux deux noyaux benziniques. G. DE B.

## CHIMIE ORGANIQUE.

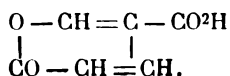
**Sur un produit de condensation de l'acide malique :**par **M. H. DE PECHMANN** (1).

*Acide cumalique*  $C^8H^8O^2$ .  $COOH$ . — En chauffant de l'acide malique avec de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de zinc, jusqu'à cessation du dégagement d'oxyde de carbone, et en ajoutant de l'eau, il se sépare au bout d'un certain temps des croûtes cristallines jaunâtres. On épuise le tout par l'éther, qui dissout le produit formé. Le corps à l'état de pureté cristallise en primes incolores, fusibles à  $205-207^\circ$ , en dégageant de l'acide carbonique et en se colorant en brun; une partie se sublime sans décomposition. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude; il se dissout aisément dans l'alcool et l'acide acétique, plus difficilement dans l'éther. La dissolution aqueuse se décompose par l'ébullition. Il réduit la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale d'argent.

Ce nouveau corps joue le double rôle d'acide et de lactone; il décompose les carbonates à froid et, sous l'influence des alcalis, il fixe de l'eau et fournit un acide que le chlorure ferrique colore en rouge brun. La dissolution alcaline, chauffée, perd de l'acide carbonique, et on perçoit nettement l'odeur de l'aldéhyde crotonique.

*L'éther méthylique* de l'acide cumalique cristallise dans l'éther en lamelles incolores. Avec l'eau bouillante, on obtient des aiguilles.

Il fond à  $74^\circ$  et distille sans décomposition à  $260^\circ$ . L'auteur attribue à l'acide cumalique la formule de structure



G. DE B.

**Sur l'emploi d'acide oxalique déshydraté comme agent de condensation ;** par **M. R. ANSCHUTZ** (2).

L'auteur a étudié l'action de l'acide oxalique déshydraté sur des mélanges d'aldéhyde benzoïque et de quelques amines aroma-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 936.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1078.

liques et sur un mélange de résorcine et d'anhydride phthalique. Il ressort de ces recherches que l'acide oxalique déshydraté agit comme déshydratant même à une température supérieure à celle de décomposition de l'acide cristallisé.

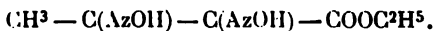
En chauffant par exemple, pendant 2 heures, à 110°, 5 grammes d'aldéhyde benzoïque et 11,5 grammes de diméthylaniline, il n'y a pas d'action; par addition de 7,5 grammes d'acide oxalique déshydraté, et en chauffant encore 2 heures à 110°, on obtient quantitativement le tétraméthyldiamidotriphénylméthane. En remplaçant la diméthylaniline par la diphenylamine, ou par la benzyldiphenylamine, on obtient des produits de condensation analogues.

7 gr. de résorcine, 5 gr. d'anhydride phthalique et 3,5 gr. acide oxalique, chauffés pendant 10 heures à 117°-118°, ont donné 2,3 gr. de fluorescéine.

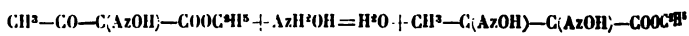
G. DE B.

Sur l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -diisonitrosobutyrique : par MM. M. CERESOLE et G. KOECKERT (1).

$\alpha$ - $\beta$ -diisonitrosobutyrate d'éthyle,



— Lorsqu'on abandonne une solution aqueuse ou alcoolique d'isonitroso-acéto-acétate d'éthyle avec un excès d'hydroxylamine ou de chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient une masse à laquelle l'éther enlève un mélange d' $\alpha$ - $\beta$ -diisonitrosobutyrate d'éthyle et d'un anhydride de l'acide diisonitrosobutyrique. Le premier de ces corps est séparé au moyen de l'éther, lorsqu'on a fait digérer le mélange à froid avec du carbonate de baryum et une grande quantité d'eau. Cet éther, produit par la réaction



se présente, après cristallisation dans l'éther, sous forme de groupes d'aiguilles rayonnées, blanches, se colorant en rouge-clair à 115°, et fondant à 140°, avec un dégagement de gaz. Il se dissout sans coloration dans les alcalis, est très peu soluble dans le carbonate de sodium et insoluble dans les acides. Les acides ne le séparent qu'incomplètement de ses solutions alcalines. Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, et cristallise par le refroidissement sous la forme de lamelles.

Acide  $\alpha$ - $\beta$ -diisonitrosobutyrique. Cet acide s'obtient en faisant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 819.

agir pendant 48 heures la soude sur l'éther précédent ; il se présente à l'état de cristaux blancs, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, presque insolubles dans le chloroforme, très peu solubles dans l'éther de pétrole.

*Le sel de baryum*,  $\text{Ba}[\text{COO}-(\text{CAzOH})^2-\text{CH}^3]^2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , est une masse blanche amorphe, brunissant à  $115^\circ$  et se décomposant à  $178^\circ$ , en devenant incandescente. En précipitant sa solution aqueuse par le nitrate d'argent, on obtient une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau froide et se décomposant par l'action de l'eau bouillante. Ce *sel d'argent* détone lorsqu'on le chauffe ; mis en suspension dans l'éther et traité par l'iodure d'éthyle, à l'ébullition, il fournit l'éther décrit plus haut.

*Anhydride externe de l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -diisonitrosobutyrique*,  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^7$ . Ce corps s'obtient, comme on l'a vu, en même temps que l'éther décrit plus haut ; le liquide rouge obtenu par le traitement du produit de la réaction par le carbonate de baryum et l'eau, auquel l'éther a enlevé l' $\alpha$ - $\beta$ -diisonitrosobutyrate d'éthyle, contient le sel de baryum de l'anhydride diisonitrosobutyrique, et l'addition d'acide chlorhydrique en sépare l'acide libre. On purifie par épuisement à l'éther et par plusieurs cristallisations.

Cet anhydride cristallise en lamelles douées d'un goût et d'une réaction acides, qui rougissent à  $115^\circ$  et fondent en se décomposant à  $132$ - $133^\circ$ . Il est très soluble dans l'eau et l'éther.

Le *sel de baryum* est une masse rouge, amorphe, contenant  $\frac{1}{2}$  molécule d'eau ; il se décompose à  $80^\circ$ , et fait explosion à  $70^\circ$  lorsqu'on le chauffe rapidement. Le *sel d'argent* est un précipité rouge brun, amorphe, insoluble dans l'eau froide et détonant lorsqu'on le chauffe.

L'auteur donne pour l'anhydride diisonitrosobutyrique trois formules de constitution ; il le considère comme formé par la combinaison de 2 molécules d'acide diisonitrosobutyrique avec perte d'une molécule d'eau.

A. FB.

#### Contribution à l'étude des acides malonique et tartronique :

par M. E. FREUND (1).

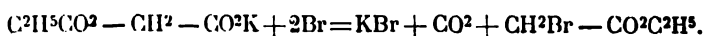
*Éthylmalonate de potassium*,  $\text{C}^2\text{H}^3\text{CO}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{K}$ . Une dissolution de 25 grammes de malonate d'éthyle dans 100 cc. d'alcool absolu est additionnée peu à peu d'hydrate de potassium

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 780.

(4<sup>gr.</sup>,7 dans 100<sup>cc</sup> d'alcool absolu). La masse cristalline qui se forme dès le début doit être redissoute par agitation avant l'addition d'une nouvelle quantité de potasse. On abandonne ensuite le tout jusqu'à ce que la réaction alcaline ait cessé; on chauffe alors à l'ébullition et on filtre; il reste sur le filtre du malonate de potassium et le liquide filtré fournit de grandes aiguilles d'éthylmalonate (70 à 800/0 du poids d'éther employé). Ces cristaux se décomposent à 100°.

Le sel de calcium cristallise en aiguilles très solubles; le sel d'argent, qui cristallise en petites aiguilles, est très instable.

*Action du brome sur l'éthylmalonate de potassium.* Lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse d'éthylmalonate de potassium, chauffée à 70-80°, il y a un dégagement de gaz, formé surtout d'acide carbonique, et il se sépare une huile qui passe à la distillation à 160-210°, et semble formée d'un mélange de monobromacétate d'éthyle avec le dibromacétate et le tribromacétate. La réaction se passe suivant la formule



L'excès de brome agit sur l'éther monobromé formé tout d'abord.

*Tribromanilide malonique symétrique, CH<sup>3</sup>(COAzHC<sup>6</sup>H<sup>3</sup>Br<sup>3</sup>)<sup>3</sup>.* Lorsqu'on ajoute goutte à goutte un excès de brome à une solution acétique chaude de malonanilide, le liquide se prend en une masse d'aiguilles, qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fondent à 145-146°. Ce corps, qui répond à la formule



est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe en tubes scellés à 200° avec de l'acide chlorhydrique fumant, et qu'on ajoute ensuite un excès de potasse étendue, il se précipite une masse formée d'aiguilles fusibles à 119-120°, point de fusion de la tribromaniline symétrique.

*Amide dibromomalonique, CBr<sup>2</sup>(COAzH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>.* En traitant l'acide malonique par le brome en solution dans le chloroforme, Petrieff (t. 22, p. 293) avait obtenu un acide dibromomalonique, qui fournit du mésoxalate de baryum quand on le fait bouillir avec l'eau de baryte. L'auteur a obtenu une amide dibromomalonique qui fournit très facilement l'acide mésoxalique. Une solution aqueuse d'amide malonique, chauffée à 70-80°, additionnée de

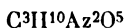
brome par petites portions, absorbe ce corps, et sement, il se dépose une poudre cristalline blanche à l'eau et à l'alcool. En solution alcoolique faible, ce corps cristallise sous forme de longues aiguilles; en solution concentrée, il fournit de beaux prismes, et se dépose de ses solutions aqueuses chaudes en gros octaèdres, qui fondent à 206°, en se décomposant.

Ce corps est peu soluble à chaud dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique; il est presque insoluble à froid. Traité à 100°, en tubes scellés, par l'ammoniaque alcoolique ou l'aniline, il fournit des corps bruns, non cristallisables.

L'ébullition avec un lait de chaux, le transforme en bromure de calcium, ammoniacque, carbonate de calcium et bromoforme; mais il ne se produit pas de mésoxalate de calcium. Si l'on fait agir de l'hydrate de potassium, la réaction se passe de même, il se forme, en outre, de l'acide cyanhydrique, et une petite quantité d'acide mésoxalique, qu'on obtient à l'état d'aiguilles impures, fusibles à 106-108°, lorsqu'on additionne le produit de la réaction de chlorure de calcium, puis d'acide acétique, qu'on traite le sel

précipité, mis en suspension dans l'eau, par l'acide sulfurique, et qu'on concentre la liqueur après avoir précipité le sulfate de calcium par l'alcool.

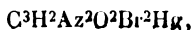
L'oxyde d'argent donne lieu à une réaction plus nette lorsqu'on l'ajoute par petites portions à une solution aqueuse chaude d'amide dibromomalonique; on achève en faisant bouillir pendant 1 ou 2 heures, on filtre et on concentre; la liqueur très concentrée, qui a déjà laissé déposer un excès d'amide dibromée, est traitée par l'alcool absolu. Il se dépose par le refroidissement des aiguilles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, la benzine, la ligroïne et l'éther, de *mésoxalate d'ammonium*,



déjà décrit par Petrieff (t. 29, p. 368).

Le sel de calcium,  $\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^5\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$ , perd une partie de son eau, à 150-160° et se décompose à 210-220°.

L'amide dibromomalonique en solution aqueuse, bouillie avec de l'oxyde de mercure fraîchement précipité, fixe un atome de mercure, et fournit une *combinaison mercurique*,





qui se précipite à l'état de poudre amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, se décomposant par l'acide chlorhydrique étendu.

*Amide dibromodiméthylmalonique*,  $\text{CBr}_2(\text{COAzHCH}_3)_2$ . Ce corps s'obtient en traitant par le brome une solution aqueuse chaude d'amide diméthylmalonique; il se dépose par le refroidissement en magnifiques cristaux rhombiques; il cristallise de sa solution aqueuse concentrée en grandes aiguilles blanches, fusibles à  $162^\circ$ .

*Tartronate d'éthyle*,  $\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2$ . On traite par le gaz chlorhydrique, à froid d'abord, puis à chaud, du tartronate de calcium en présence d'alcool absolu. On évapore l'excès d'alcool, on neutralise par le carbonate de sodium, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther; ce dissolvant s'empare d'un corps dont la majeure partie bout à  $218-219^\circ$ . C'est un liquide très mobile, doué d'une odeur agréable, plus dense que l'eau.

*Amide tartronique*,  $\text{CH}(\text{OH})(\text{COAzH}_2)_2$ . Ce corps s'obtient en traitant le composé précédent par l'ammoniaque étendue; on obtient alors de belles lames cristallines, qui fournissent, par cristallisation dans l'alcool chaud et faible de belles aiguilles fusibles à  $198^\circ$ .

A. FB.

**De l'action du chlorure d'acétyle sur la benzophénone en présence de poudre de zinc; par M. C. PAAL (1).**

Lorsqu'on ajoute un excès de chlorure d'acétyle à une solution éthérée de benzophénone, en présence de poudre de zinc, il se produit une vive réaction, et, au bout de quelques minutes, il se dépose une masse cristalline blanche, à laquelle la benzine ou le chloroforme bouillant enlève un corps cristallisant en fines aiguilles blanches. Après plusieurs cristallisations dans le chloroforme, ce corps présente le point de fusion  $178-179^\circ$ , et répond à la formule  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$  de la *β-benzopinacoline*.

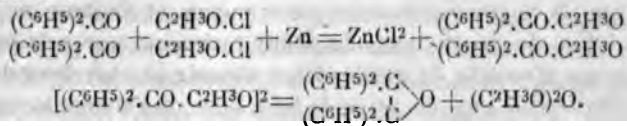
Ce corps présente bien la réaction observée par Zagumenny; sous l'influence de la potasse alcoolique, il se dédouble en acide benzoïque et triphénylméthane; ce dernier composé cristallise dans l'alcool en grandes lames fusibles à  $93^\circ$ , dans la benzine en cristaux efflorescents fusibles à  $75^\circ$ ; cristallisé dans l'eau, il fond à  $121^\circ$ .

Si l'on ne fait agir que la quantité théorique de chlorure d'acétyle, (4<sup>gr</sup>, 5 pour 10<sup>gr</sup> de benzophénone) on obtient de longues

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 911.

aiguilles fusibles à 196°, qui, par cristallisation le  
chloroforme, se présentent à l'état de beaux pris ps  
est l' $\alpha$ -benzopinacoline, obtenue par Thörner et Zincke en rédui-  
sant la benzophénone, et par A. Behr en oxydant le triphényl-  
éthylène ; en chauffant ce corps avec de l'acide acétique et du  
chlorure d'acétyle, il se transforme en  $\beta$ -benzopinacoline, fusible  
à 178-179°. En faisant agir 2 fois ou 2 fois 1/2 la quantité théo-  
rique de chlorure d'acétyle, on obtient un corps fusible à 158-  
159°, que Thörner et Zincke ont considéré comme un mélange  
des deux pinacolines ; on peut, en effet, les séparer en traitant  
le mélange par le chloroforme et ajoutant à la solution son vo-  
lume d'alcool bouillant, qui fait déposer l' $\alpha$ -pinacoline.

L'auteur pense qu'il se forme d'abord un diacétate instable de  
benzopinacone, qui se scinde immédiatement en  $\alpha$ -benzopina-  
coline et anhydride acétique. C'est ce que montrent les équations  
suivantes :



A. FB.

**Action du chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde benzoïque  
en présence de poudre de zinc ; par M. C. PAAL (1).**

Lorsqu'on fait agir le chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde ben-  
zoïque, en présence de poudre de zinc, il se produit du diacétate  
d'hydrobenzoïne (t. 40, p. 230). Une réaction analogue se pro-  
duit lorsqu'on fait agir dans les mêmes conditions, et à une douce  
chaleur, le chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde benzoïque. Le  
zinc est lavé à l'éther, le liquide réuni au produit de la réaction,  
et la solution étherée est débarrassée de l'acide benzoïque et du  
chlorure de zinc qu'elle contient par agitation avec de la lessive  
de potasse étendue. Après évaporation de l'éther, il reste une  
masse sirupeuse qui abandonne au bout de quelque temps à l'é-  
tat de petits cristaux deux corps différents, l'un très soluble dans  
l'acide acétique cristallisable, l'autre très peu soluble même à  
chaud. Ce dernier cristallise en petites aiguilles blanches, fusi-  
bles à 246°, répondant à la formule  $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{O}^4$ , identiques avec le  
dibenzoate d'hydrobenzoïne, obtenu pour la première fois par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 909.

Forst et Zincke, et se dédoublant comme lui, par saponification au moyen de la potasse alcoolique, en hydrobenzoïne et acide benzoïque.

Le second produit de la réaction, corps très soluble, est du *dihenzoate d'isohydrobenzoïne*. Il cristallise en fines aiguilles soyeuses, que plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu débarrassent d'une combinaison chlorée qui le souille : il fond alors à 151°. Saponifié par la potasse, il se dédouble en acide benzoïque et isohydrobenzoïne, fusible à 118°.

A. FB.

**Sur la phénylhydrazine, comme réactif des aldéhydes et des acétones ;** par M. Em. FISCHER (1).

M. V. Meyer a indiqué l'hydroxylamine comme réactif des acétones et des aldéhydes, et l'auteur a reconnu que la phénylhydrazine, dont la préparation est très facile, est un réactif plus sensible que l'hydroxylamine. C'est en solution faiblement acétique que la combinaison s'effectue le mieux, et l'auteur emploie une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine pur, additionnée d'un excès d'acétate de soude. Pour obtenir le chlorhydrate de phénylhydrazine pur, on prive la base libre de l'ammoniacque qui l'accompagne, on la dissout dans 10 parties d'alcool, on la sature par HCl concentré et on lave à l'alcool, puis à l'éther, la masse blanche ainsi produite.

La solution de ce sel dans 8 à 10 parties d'eau et additionnée de 1/2 partie d'acétate de soude cristallisé constitue le réactif. Si l'on ajoute celui-ci à une acétone ou une aldéhyde en solution aqueuse, le produit de condensation se dépose plus ou moins rapidement, suivant la concentration, à l'état huileux ou sous forme cristalline. Les acides minéraux libres entravent la réaction ; l'acide azoteux l'empêche complètement. La chaleur favorise la combinaison.

Les aldéhydes acétique, butyrique, etc., fournissent avec le réactif des huiles incristallisables. La réaction est beaucoup plus caractéristique avec le furfurol, le glyoxal et les aldéhydes aromatiques.

Le furfurol fournit une huile jaunâtre qui cristallise après quelque temps. La combinaison produite  $C^6H^5Az^2H.C^6H^4O$  se sépare en lamelles incolores, fusibles à 97-98°, lorsqu'on ajoute de la ligroïne à sa solution dans une petite quantité d'éther. Cette

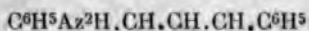
(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 572.

## CHIMIE ORGANIQUE.

combinaison se produit, après un quart d'heure, et le furfurole est dissous, dans 10000 parties d'eau.

L'*aldéhyde benzoïque*, dissoute dans 2000 parties d'eau, cristallise, lorsqu'on l'agite avec le réactif, en précipité floconneux, abondant. La combinaison, fusible à 152°5, cristallise facilement dans l'alcool.

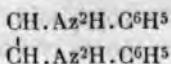
L'*aldéhyde cinnamique*, en suspension dans l'eau ou dissoute dans l'alcool faible, donne lentement à froid, immédiatement à chaud, un précipité cristallin. Le produit de condensation



cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres; il fond à 168°.

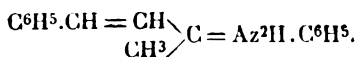
L'*aldéhyde salicylique* donne de même une masse jaunâtre qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, fusibles à 142-143°.

Le *glyoxal* donne naissance, immédiatement à chaud, même lorsqu'il est dissous dans 1000 parties d'eau, à un précipité cristallin jaune, presque insoluble dans l'eau, les alcalis et les acides très dilués. La combinaison, qui cristallise dans l'alcool en lamelles déliées, fond à 169-170° et a pour composition



*Acétones.* — Les acétones de la série grasse ne donnent, avec la phénylhydrazine, que des produits huileux peu caractéristiques, mais qui peuvent néanmoins servir à les isoler. Les acétones aromatiques donnent par contre, dans un grand nombre de cas, des combinaisons cristallisées. Celle que fournit l'acétophénone a déjà été décrite par M. Reisenegger; elle fond à 105°.

*Benzylidénacétone.* — Cette acétone, qui ne cristallise que difficilement, donne avec la phénylhydrazine une masse solide qui cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles jaunes, fusibles à 157° et qui ont pour composition



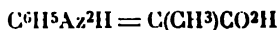
*Benzophénone.* — La combinaison  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{H}.\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$  se produit surtout facilement en présence de l'alcool et à chaud; elle cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles presque incolores, qui fondent à 137°.

*Isatine.* — L'isatine, dissoute dans 2000 parties d'eau, donne à l'ébullition, avec une quantité correspondante de chlorhydrate de phénylhydrazine, d'abondantes aiguilles jaunes, fusibles à 210-211° et renfermant  $C^{14}H^{11}Az^3O$ . La réaction s'observe même pour une dilution de  $\frac{1}{20000}$ .

*Acides acétoniques et aldéhydiques.* — Ces acides produisent très facilement, avec la phénylhydrazine, des combinaisons cristallines insolubles.

L'acide glyoxylique, en solution aqueuse ou faiblement acide, fournit, avec la solution de phénylhydrazine, de fines aiguilles jaunes, solubles dans les alcalis, reprécipitables par les acides. La combinaison, cristallisable dans l'eau bouillante ou dans l'alcool, renferme  $C^6H^5Az^3H.CH.CO^2H$  (Fischer). Elle se colore vers 130° et se décompose à 137°.

*Acide pyruvique.* — Il donne, même dissous dans 1000 parties d'eau, un précipité cristallin, jaune. La combinaison



cristallise dans l'alcool bouillant, en prismes déliés, fusibles à 192°.

*Acide mésoxalique.* — La combinaison  $C^6H^5Az^3H^3 = C(CO^2H)^3$  cristallise en fines aiguilles jaunes et fond à 161°.

*Acide phénylgyoxylique.* — Le produit de condensation est plus soluble dans l'eau bouillante et cristallise dans l'acide acétique chaud en fines aiguilles jaunes qui fondent à 153° en se décomposant. Il renferme  $C^6H^5.Az^3H = C(C^6H^5)CO^2H$ . ED. W.

## REVUE DES BREVETS.

### Brevets anglais.

5552. — *Fabrication du bichromate de soude.* — MM. Ed. POTTER et W. HIGGIN ; à Lille-Lever, près Bolton (Lancaster). — 27 mars 1884. — Les inventeurs, pour la séparation du bichromate des matières salines, utilisent la propriété qu'a l'acide chlorhydrique concentré de dissoudre le bichromate en laissant insoluble le chlorure de sodium.

Le gérant : G. MASSON.

---

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

---

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

---

SÉANCE DU 22 MAI 1885.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

Sont nommés membres résidants : MM. FOULIERON, CIRIER, FAMEL, et membres non résidants : MM. JACQUEMIN fils et COURTOY.

Sont présentés pour devenir membres résidants :

MM. Eugène ROUX, SANGUÉ-FERRIÈRE, chimistes au laboratoire municipal, par MM. PABST et PADÉ; M. MARCOTTE, 20, rue de Courcelles, par MM. RIBAN et CËCHSNER.

M. GAUTIER développe une suite d'observations relatives à la constitution des albuminoïdes et à leurs transformations (1).

MM. SCHUTZENBERGER et GRIMAU, répondant à M. GAUTIER, exposent leur opinion sur le même sujet.

M. H. GAUTIER a obtenu un méthylbenzoyle monochloré par la réaction du chlorure d'acétyle sur le chlorure de phényle en présence du chlorure d'aluminium.

M. CËCHSNER présente une note de M. SCHEURER-KESTNER sur la composition et la chaleur de combustion d'une houille du bassin de la Ruhr, et signale, dans la correspondance, un mémoire de M. MULLER traitant de l'action de l'acide carbonique sur le chlorure de potassium en présence des carbonates de différentes amines.

M. VERNEUIL a étudié l'action simultanée de l'oxygène et des hydracides sur la sélénio-urée qui lui a fourni plusieurs dérivés. L'action de l'acide sulfurique et de l'oxygène sur la même urée lui a donné un composé bien cristallisé. Il décrit ces dérivés nouveaux et montre plusieurs échantillons à la société.

M. CËCHSNER, au lieu d'opérer comme il l'a indiqué dans la précédente séance pour rechercher et caractériser de petites quantités d'alcaloïdes pyridiques, propose de traiter l'iodométhylate, l'iodéthylate, etc., d'un de ces alcaloïdes par la potasse aqueuse. En chauffant, on perçoit l'odeur pénétrante des dihydrures (réaction d'Hofmann); en distillant ensuite dans un courant de vapeur

(1) Voyez p. 596.

d'eau, on obtient des matières colorantes douées souvent d'une belle fluorescence.

L'auteur rappelle qu'il a déjà décrit un certain nombre de ces couleurs fluorescentes (numéro du 5 août 1884), et qu'il a indiqué les conditions dans lesquelles elles prennent naissance, conditions un peu différentes de celles qui viennent d'être mentionnées.

M. SCHUTZENBERGER présente à la Société un échantillon très bien cristallisé de l'oxyde de cuivre intermédiaire  $\text{Cu}^3\text{O}^2$ ; il décrit le procédé qu'il a suivi pour préparer ce composé.

M. l'abbé GONERROY fait remarquer que le même oxyde se forme dans les tubes d'analyse organique.

M. SCHUTZENBERGER a eu l'occasion d'observer le même fait.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur l'action de l'acide carbonique sur le chlorure de potassium en présence des carbonates de différentes amines; par M. A. MULLER.**

J'ai fait deux séries d'expériences : dans les unes le carbonate d'amine était en solution assez étendue pour maintenir en dissolution les produits de la réaction; dans les autres, ce carbonate était, au contraire, en solution assez concentrée pour que la presque totalité du chlorure et du bicarbonate de potassium fussent toujours à l'état précipité.

Ces deux séries d'expériences ont été exécutées dans un flacon agité mécaniquement, lequel communiquait avec une cloche graduée contenant de l'acide carbonique pur.

L'acide carbonique des carbonates formés a été dosé volumétriquement à l'aide de l'appareil Scheibler, convenablement disposé pour effectuer les mesures avec exactitude malgré le temps qu'il fallait mettre entre les lectures initiales et finales, à cause de l'échauffement dû à l'action de  $\text{HCl}$  sur le carbonate dans le flacon à réaction de l'appareil.

Le chlorure indécomposé a été dosé sur le résidu laissé par évaporation et calcination d'une fraction du liquide de l'expérience préalablement neutralisé par  $\text{NO}^3\text{H}$ ; le nombre trouvé était corrigé d'après le résultat obtenu en évaporant et calcinant, dans les mêmes conditions, un mélange des quatre sels en présence dans le liquide précédent, composé d'après le premier do-

# A. MULLER. — SUR L'ACTION DE L'ACIDE CA

sage supposé juste. Cette opération était au besoin rep  
basant sur ce second nombre.

Dans les systèmes précipités, l'eau mère était séparée par fil-  
tration et expression du précipité qui était finalement lavé avec  
très peu d'alcool absolu froid.

Dans les tableaux suivants,  $a$  représente le rapport entre le  $\text{CO}_2$   
trouvé, sur un certain volume de liquide, à celui équivalent au  
titre alcoolique ramené au même volume ( $980^{\text{cc}}$  alc<sup>uq</sup> =  $44^{\text{gr}}$ ,  $\text{CO}_2$   
avec la liqueur au  $1/10^{\circ}$ ); le coefficient de réaction exprime la  
quantité de KCl transformé pour un de KCl mis.

## SYSTÈMES DISSOUS.

| Nombre de mol. de<br>carbonate d'amine pour<br>une double mol. KCl. | Ammoniaque. |      |      | Monomé-<br>thylamine. |      | Dimé-<br>thylamine. |      | Trimé-<br>thylamine. |      |      | Mono-iso-<br>amylamine. |      |      |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|------|------|-----------------------|------|---------------------|------|----------------------|------|------|-------------------------|------|------|
|                                                                     | 1           | 1.91 | 2.33 | 1                     | 2    | 1                   | 2.13 | 1                    | 10.3 | 12.7 | 1                       | 2.33 | 2.69 |
| Coefficient de réaction.                                            | 0.53        | 0.94 | 1.00 | 0.61                  | 0.85 | 0.17                | 0.78 | 0.11                 | 0.90 | 0.97 | 0.43                    | 0.85 | 0.90 |
| Valeur de $a$ dans le<br>liquide carbonaté.                         | 1.93        | 2.01 | "    | 1.83                  | 1.86 | 1.94                | 1.93 | 2.00                 | 1.99 | "    | 1.70                    | 1.84 | 1.82 |
| Durée de la carbona-<br>tation, en minutes.                         | 42          | "    | 38   | 42                    | 50   | 43                  | 47   | 30                   | 33   | "    | 53                      | 103  | 52   |
| Nombre de mol. de<br>carbonate d'amine dans<br>1 litre de mélange.  | 0.86        | 0.59 | 0.88 | 0.97                  | 1.00 | 0.95                | 0.98 | 0.91                 | 0.97 | 0.97 | 0.80                    | 0.82 | 0.82 |

## SYSTÈMES PRÉCIPITÉS.

| Nombre de mol. de carb. d'amine pour<br>une double mol. KCl.            | Monomé-<br>thylamine. |             | Dimé-<br>thylamine. |             | Monoa-<br>mylamine. |             |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
|                                                                         | 1                     | 2.25        | 1                   | 1.69        | 1                   | 2.5         |
| Coefficient de réaction.                                                | 0.463                 | 0.987       | 0.395               | 0.919       | 0.447               | 0.952       |
| Valeur de $a$ dans le liquide carbonaté.                                | 1.30                  | 1.31        | 1.45                | 1.40        | 1.24                | 1.25        |
| Durée de la carbonatation, en minutes.                                  | "                     | 100         | 154                 | 131         | 108                 | 117         |
| Nombre de mol. de carb. d'amine par<br>litre.                           | 4.03                  | 4.03        | 4.01                | 4.01        | 2.45                | 2.46        |
| Sels en dissolution dans un $\text{KHCO}_3$<br>litre d'eau mère finale. | 65.7<br>2.9           | 73.3<br>2.0 | 7.5<br>11.1         | 7.4<br>11.1 | 38.8<br>28.9        | 19.2<br>6.4 |

L'inspection du premier tableau nous montre que la triméthyl-

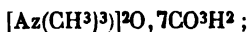


amine constitue une exception remarquable vis-à-vis des autres amines essayées : son coefficient de réaction, au lieu d'être voisin de 0,50, comme celui des autres amines, est égal à 0,41 dans les mêmes conditions; au contraire, sa vitesse de carbonatation est la plus grande, et le liquide final, dans les expériences faites avec cette amine, est le plus carbonaté de tous ceux de la série.

Le second tableau nous fait voir qu'en solution concentrée, la diméthylamine est, des trois amines essayées, celle dont le coefficient de réaction est le plus grand et la solubilité des potassiques la moindre; c'est l'amine qui donne les résultats plus voisins de ceux obtenus avec la méthylamine commerciale : il en résulte que cette base doit dominer dans le mélange brut, comme l'ont du reste déjà trouvé MM. Duvillier-Buisine (1).

Les nombres du tableau prouvent encore que bien que les temps de carbonatation soient plus longs, les carbonates obtenus sont moins riches que ceux de la première série d'expériences.

Cette influence de la concentration sur la limite de la carbonatation est mise en évidence par les expériences suivantes : 1° 4 échantillons de monocarbonate d'amylamine renfermant respectivement par litre 3<sup>mol</sup>, 2,3, 2,59, 2,15, 1,61 de carbonate ont été carbonatés à saturation et l'on a trouvé 1,23, 1,32, 1,40, 1,52 pour les limites correspondantes de  $a$ ; 2° une solution concentrée de  $\text{Az}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$  a été traitée par  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et les vapeurs dégagées reçues dans deux flacons de Woolf refroidis vers 0° et contenant un peu d'eau : pendant l'expérience il passait un mélange de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{Az}(\text{CH}_3)_3$  et, après l'expérience, le liquide des flacons renfermait 3,53 molécules par litre

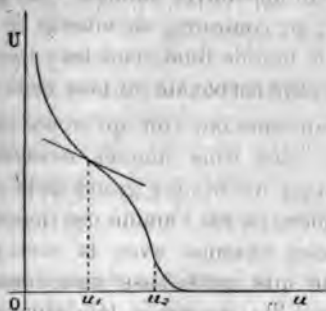


c'est cette propriété du carbonate de triméthylamine qui m'a empêché de comparer, en solution concentrée, cette amine aux trois autres essayées.

En résumant graphiquement la variation de la vitesse d'absorption en fonction de la quantité de  $\text{CO}_2$  déjà absorbé, j'ai obtenu des courbes ayant toutes la forme générale de celle ci-jointe; or, si à chaque instant il n'y avait eu dans le mélange que

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 34, p. 554, 1880.

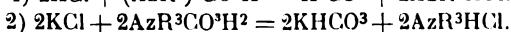
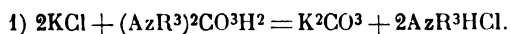
du carbonate et du bicarbonate d'amine, la courbe  
eût été une ligne droite.



Mais en admettant que ces carbonates sont à l'état dissocié et en appliquant alors le principe de la vitesse des réactions limitées (1), on arrive à expliquer les points singuliers de la courbe obtenue si l'on tient compte, en outre, de ce fait, démontré pour le carbonate d'ammoniaque (2), que la dissociation du monocarbonate augmente avec la diminution du nombre de ses molécules dans le mélange.

D'ailleurs, l'analogie de constitution des sels d'amines et des sels ammoniacaux, l'influence de la dilution des liqueurs à carbonater sur la vitesse et la limite de la carbonatation, la facilité avec laquelle les liqueurs carbonatées dégagent  $\text{CO}_2$ , sont autant de faits qui viennent à l'appui de ces hypothèses.

Considérons maintenant les deux réactions :



Tous les corps étant supposés dissous, ces deux réactions dégagent de la chaleur, ainsi qu'on peut le vérifier d'après les chaleurs de formation connues et celles que j'ai déterminées moi-même (3). Suivant les amines considérées, c'est tantôt la réaction 1), tantôt la réaction 2) qui dégage le plus de chaleur; ce serait donc tantôt du carbonate, tantôt du bicarbonate de potassium qui devrait se former : or je n'ai jamais observé la formation de carbonate neutre; à côté des sels indiqués dans les réactions 1) et 2), il ne se forme du reste pas de sels doubles; il se précipite tou-

(1) Berthelot, *Méc. chim.*, II, p. 93.

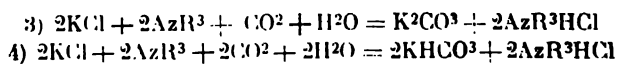
(2) Berthelot, *Méc. chim.*, II, p. 237.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. 43, p. 213.

jours, avec les solutions concentrées d'amines, du  $\text{KHCO}^3$  pur; d'ailleurs une solution étendue de  $\text{AzR}^3\text{HCl}$  mélangée à une solution étendue de  $(\text{AzR}^3)_2\text{CO}^3\text{H}^2$  ne produit pas d'effet thermique: du moins le fait a été vérifié avec



Mais si l'on considère les deux réactions, l'on voit que, dans



les mêmes conditions, la réaction 4) dégage toujours plus de chaleur que la réaction 3), puisque la transformation de  $\text{K}^2\text{CO}^3$  en  $2\text{KHCO}^3$  dégage de la chaleur; or nous avons vu plus haut que  $\text{AzR}^3$  et  $\text{CO}^2$  doivent exister à l'état libre dans le système en carbonatation: c'est donc suivant l'équation 4) que  $\text{CO}^2$  doit réagir sur  $\text{KCl}$  en présence des carbonates d'amines.

Cependant pour  $2\text{KCl}$  en présence de  $2\text{AzR}^3$  il ne peut se former  $2\text{KHCO}^3$ ; en effet, l'expérience m'a démontré que tous les chlorhydrates d'amines en dissolution sont à l'état de dissociation partielle:  $\text{HCl}$ , provenant de cette dissociation, doit donc réagir sur  $\text{KHCO}^3$  pour reformer du  $\text{KCl}$ ; et cette réaction qui, tous corps dissous, dégage de la chaleur, agit en sens inverse de l'équation 4).

Ces deux réactions se produisent du reste simultanément et chacune avec une vitesse propre qui diminue pour la réaction directe et augmente pour la réaction inverse à mesure que la carbonatation avance: l'équilibre a lieu quand ces deux vitesses sont égales.

Cette limite une fois atteinte, on peut conserver le mélange pendant plusieurs mois, même le chauffer plusieurs heures à  $100^\circ$  et le refroidir brusquement ensuite, sans que l'état final soit troublé, mais à la condition d'opérer dans des vases fermés pleins de liquide ou n'ayant au moins qu'une fort petite chambre d'air.

Nous venons de voir que la réaction devait avoir lieu suivant l'équation 4 en présence d'un excès de  $\text{CO}^2$ ; cependant, en agitant pendant 36 heures une solution alcoolique de une molécule de



avec une double molécule  $\text{KCl}$  (qui était un peu soluble dans la

solution alcoolique employée), j'ai trouvé que l'ont  
avaient réagi et que le coefficient de réaction était

Il est probable que dans ce cas la réaction directe se passe  
suivant l'équation 2) grâce au bicarbonate d'amylamine provenant  
de la dissociation du monocarbonate; cette réaction est du reste  
limitée ici et par la formation du chlorhydrate et par la tension  
de dissociation du monocarbonate d'amylamine dans les condi-  
tions de l'expérience.

Je me propose d'étendre ces recherches à l'hydrate de tétra-  
méthylammonium.

**Sur les dérivés de la sélénurée : note de M. A. VERNEUIL.**

Dans une précédente communication (*Bull. Soc. chim.*, XLIII-  
58), j'ai montré que la sélénurée en dissolution dans l'acide chlor-  
hydrique étendu donnait naissance en présence de l'air, au  
chlorhydrate d'oxytrisélénurée  $C^6Az^6H^{12}Se^6O^22HCl$ . Ce produit  
n'est que le premier résultat de l'action de l'hydracide et de l'oxy-  
gène sur la sélénurée, car abandonné dans le liquide où il s'est  
formé, il ne tarde pas à disparaître complètement et à être rem-  
placé par un corps jaune bien cristallisé. Cette transformation  
exige le concours simultané de l'oxygène et de l'acide pour s'ef-  
fectuer, car ayant placé dans quatre tubes scellés du chlorhy-  
drate d'oxytrisélénurée et de l'eau : le premier vide d'air, le  
second contenant de l'oxygène, le troisième de l'acide chlorhy-  
drique mais vide d'air et le quatrième de l'acide et de l'oxygène,  
c'est dans le dernier seulement que la transformation s'est pro-  
duite.

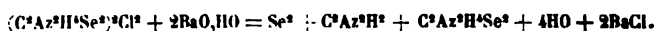
Cette seconde action, plus lente à s'effectuer que la première,  
exige trois ou quatre jours pour être complète lorsqu'on opère  
sur 10 grammes de sélénurée et que le vase présente à l'air une  
grande surface. Il n'y a du reste aucun inconvénient à laisser  
l'action se prolonger, car le nouveau dérivé est inaltérable dans  
ces conditions.

Les cristaux ainsi obtenus contiennent toujours une petite  
quantité de sélénium interposé, visible au microscope. Le seul  
procédé de purification que j'ai pu employer, car ils sont altérés  
par tous les dissolvants, a consisté à les dissoudre dans leur eau  
mère chauffée vers 50°; ils se déposent de nouveau lorsqu'on  
refroidit vers 0° le liquide filtré.

Ce corps possède la formule  $(C^2Az^2H^4Se^2)Cl^2$  comme l'indiquent l'analyse et la décomposition suivantes :

|              | Trouvé       | Calculé pour $(C^2Az^2H^4Se^2)Cl^2$ |
|--------------|--------------|-------------------------------------|
| C. . . . .   | 7,52         | 7,57                                |
| H. . . . .   | 1,98         | 2,52                                |
| Az . . . . . | 17,64        | 17,67                               |
| Se . . . . . | 50,84        | 49,85                               |
| Cl . . . . . | 21,35        | 22,37                               |
|              | <u>99,33</u> | <u>99,98</u>                        |

Mise en dissolution dans l'eau, cette matière est immédiatement décomposée par les alcalis et par les carbonates de baryte et de chaux, la moitié du sélénium qu'elle contient est précipitée; le liquide retient de la cyanamide et de la sélénurée, dans les rapports indiqués par l'équation ci-dessous dont tous les termes ont été isolés :



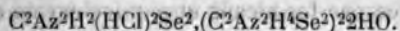
Cette équation exige qu'il se précipite 24,92 0/0 de sélénium, j'ai trouvé 27,47.

Je considère ce dérivé non comme un produit d'addition chloré ainsi que la formule brute précédente tendrait à le faire supposer, mais comme étant la combinaison d'une sélénurée dichlorhydrique avec un équivalent de sélénurée, dérivé qu'on doit écrire :  $C^2Az^2H^2(HCl)^2Se^2, C^2Az^2H^4Se^2$ ; on ne peut en effet admettre que dans la préparation précédente l'oxygène de l'air ait porté son action sur l'acide chlorhydrique en fournissant du chlore. C'est vraisemblablement l'hydrogène de l'acide sélénydrique qui fait partie de la molécule de sélénurée qui donne de l'eau sous l'influence de l'oxygène et se trouve remplacé par deux équivalents d'acide chlorhydrique. La sélénurée dichlorhydrique ainsi formée se combine par simple addition à un équivalent de sélénurée pour constituer le corps décrit ici.

Cette molécule ne contenant qu'un seul équivalent de sélénurée substituée, la décomposition qu'elle subit par tous les corps qui peuvent lui soustraire de l'acide chlorhydrique s'explique nettement; particulièrement la précipitation de la moitié seulement du sélénium qu'elle contient, accompagnée de la quantité correspondante de cyanamide. La sélénurée qui reste en dissolution après la saturation représente celle qui existait dans la molécule comme équivalent d'addition.

**A. VERNEUIL. — SUR LES DÉRIVÉS DE LA S**

Le chlorhydrate d'oxytrisélénurée décrit antérieurement est la combinaison du corps précédent avec un équivalent d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire le résultat de l'union de la sélénurée avec deux équivalents de sélénurée, plus deux équivalents d'eau. On peut en effet le produire à l'aide de la sélénurée et du composé  $C^2Az^2H^2(HCl)^2Se^2, C^2Az^2H^4Se^2$  en mélangeant dans le rapport d'équivalents égaux leurs solutions saturées et refroidissant légèrement le liquide; le chlorhydrate d'oxytrisélénurée cristallise immédiatement. Ce dernier corps contient donc son oxygène à l'état d'eau et doit être formulé



L'acide bromhydrique, dans les mêmes conditions, agit exactement de la même manière que l'acide chlorhydrique sur la sélénurée.

Je n'ai pas obtenu avec l'acide iodhydrique, même en faisant varier les quantités de sélénurée, d'eau et d'acide, un iodhydrate correspondant au chlorhydrate d'oxytrisélénurée. Lorsqu'on emploie un excès d'acide dans une liqueur très étendue, soit 1 partie de sélénurée, 5 parties d'acide iodhydrique et 120 parties d'eau, on obtient après quelques heures de très beaux cristaux isolés de couleur jaune orangé ayant pour formule



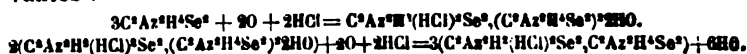
|              | Trouvé               | Calculé |
|--------------|----------------------|---------|
| C. . . . .   | 4,71                 | 4,80    |
| H. . . . .   | 1,67                 | 1,60    |
| Az . . . . . | 11,75                | 11,23   |
| I . . . . .  | 50,83                | 50,75   |
| Se . . . . . | 31,04 par différence | 31,60   |
|              | 100,00               | 99,98   |

Cet iodhydrate correspond par conséquent au chlorhydrate dont l'analyse précède. Il est décomposé de la même manière par les alcalis et les carbonates alcalino-terreux qui en précipitent 17,16 0/0 de sélénium. Théorie = 15,80.

Lorsque la quantité d'acide iodhydrique employée est plus faible, le composé obtenu est en paillettes jaune pâle qui contiennent moins d'iode et qui sont probablement une combinaison du corps précédent avec une fraction d'équivalent de sélénurée. L'étude de ce corps n'est pas achevée.

En résumé l'action de l'oxygène et des hydracides sur la sélé-

nurée s'opère en deux phases exprimées par les équations suivantes :



Le chlore et le brome agissent sur la sélénurée en dissolution aqueuse ou alcoolique, en produisant des corps identiques à ceux qu'on obtient avec les hydracides correspondants et l'oxygène. Le chlorhydrate ou bromhydrate d'oxytrisélénurée d'abord précipité donne sous l'influence d'un excès de chlore ou de brome la combinaison formée d'un équivalent de sélénurée dichlorhydrique ou dibromhydrique avec un équivalent de sélénurée.

Les analyses suivantes établissent l'identité des corps ainsi obtenus avec ceux qui précèdent.

Le dérivé chlorhydrique s'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une solution de sélénurée saturée à 30°; il se précipite une poudre cristalline dans laquelle j'ai dosé le chlore et la quantité de sélénium précipitée par les alcalis.

|             | Trouvé | Calculé pour<br>$\text{C}^{\text{a}}\text{Az}^{\text{H}}(\text{HCl})^2\text{Se}^{\text{s}}, \text{C}^{\text{a}}\text{Az}^{\text{H}}\text{Se}^{\text{s}}.$ |
|-------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cl. . . . . | 21,73  | 22,37                                                                                                                                                     |
| Se. . . . . | 26,16  | 24,92                                                                                                                                                     |

Le bromhydrate se précipite lorsqu'on additionne de brome une solution aqueuse saturée de sélénurée, il prend également naissance lorsqu'on opère avec une solution de sélénurée dans l'alcool absolu. J'ai dosé les éléments suivants :

|              | Trouvé | Calculé pour<br>$\text{C}^{\text{a}}\text{Az}^{\text{H}}(\text{HBr})^2\text{Se}^{\text{s}}, \text{C}^{\text{a}}\text{Az}^{\text{H}}\text{Se}^{\text{s}}.$ |
|--------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C. . . . .   | 5,62   | 5,91                                                                                                                                                      |
| H . . . . .  | 1,89   | 1,97                                                                                                                                                      |
| Br . . . . . | 39,06  | 39,40                                                                                                                                                     |

Il laisse déposer par l'action des alcalis 21,40 0/0 de sélénium.

Le mode de formation précédent à l'aide de l'oxygène et des hydracides établit leur constitution et démontre que ce ne sont pas de véritables composés chlorés ou bromés, mais des dérivés dans lesquels ces métalloïdes existent à l'état d'hydracides. L'acide chlorhydrique ou bromhydrique formé par l'action du chlore ou du brome demeure dans la molécule.

L'iode, dans les mêmes conditions, agit comme l'acide iodhydrique et l'oxygène sur la sélénurée.

J'ai étudié aussi l'action d'un oxacide sur la sélénurée.

L'acide sulfurique donne deux dérivés analogues aux précé-

**A. VERNEUIL. — SUR LES DÉRIVÉS DE LA SÉ**

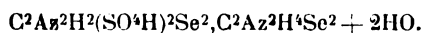
dents. Pour préparer celui qui correspond au chlor triséléenurée, j'ajoute à une solution aqueuse sa nurée une quantité d'acide sulfurique égale à une le poids de séléenurée qu'elle contient; il se pré immédiatement, lorsque le liquide est exposé à l'ai de couleur rouge cinabre présentant des reflets b tité d'acide sulfurique que contient ce produit dimi quoique son aspect ne soit pas notablement diffé diminue la concentration du liquide. Même en opérant comme viens de dire, l'acide sulfurique est toujours trop faible. Il probable qu'il entraîne en cristallisant une certaine quantité séléenurée.

L'altération qu'il subit p r tous les dissolvants m'a empêché de l'obtenir pur.

Voici le résumé de nombreuses analyses effectuées sur ce corps :

|                           | Trouvé | Calculé pour<br>$C^2Az^2H^2(SO^4H)^2Se^2, (C^2Az^2H^4Se^2)^24HO.$ |
|---------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------|
| C . . . . .               | 7,53   | 7,45                                                              |
| H . . . . .               | 3,27   | 2,89                                                              |
| Se. . . . .               | 50,36  | 49,06                                                             |
| SO <sup>3</sup> . . . . . | 14,76  | 16,56                                                             |

En quelques heures il se transforme dans son eau mère, par une action plus prolongée de l'oxygène, en un corps blanc dont la composition répond sensiblement à la formule



Mais on obtient ce même produit beaucoup plus pur en traitant le chlorhydrate d'oxytriséléenurée par l'acide sulfurique. A cette fin 2 grammes de ce chlorhydrate finement pulvérisés sont mis sur un filtre et imbibés d'alcool, puis on les lave avec 200 équivalents d'alcool additionnés de 8 grammes d'acide sulfurique mélangé préalablement, chauffé vers 50°. Le liquide filtré laisse déposer en refroidissant des paillettes blanches, nacrées, qui contiennent  $C^2Az^2H^2(SO^4H)^2C^2Az^2H^4Se^22HO.$

|                           | Trouvé |      | Théorie |
|---------------------------|--------|------|---------|
| C. . . . .                | 6,46   | 6,60 | 6,66    |
| H. . . . .                | 2,30   | 2,61 | 2,77    |
| SO <sup>3</sup> . . . . . | 22,19  |      | 22,22   |

Il précipite 21,71 de sélénium (théorie = 21, 82) lorsqu'on le traite par les alcalis.



**Sur la formation de la propylbenzine normale ;  
par MM. WISPEK et ZUBER.**

Dans le mémoire de M. Silva : *Sur la production de quelques hydrocarbures aromatiques* (1), page 318, nous lisons, que l'on obtient l'isopropylbenzine « indirectement et comme produit secondaire, en faisant agir le chlorure d'allyle sur la benzine... » en présence du chlorure d'aluminium.

M. Silva ne donne aucune indication précise pour démontrer que ce produit constitue vraiment l'isopropylbenzine.

Nous regrettons beaucoup que M. Silva n'ait pas connu notre travail relatif à l'action du chlorure d'allyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium (2), dont un extrait a été publié aussi dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouv. sér., t. 41, n° 4, p. 197.

Dans ce mémoire nous avons prouvé d'une manière évidente, non seulement par le point d'ébullition (157,5–158°,5) et la densité (0.8692 à 17°) mais aussi par la production et l'analyse du dibromure de phénylallyle  $C^6H^5-CHBr-CHBr-CH^3$ , que l'hydrocarbure obtenu dans des circonstances identiques à celles où s'est placé M. Silva, n'est pas l'isopropylbenzine, mais la propylbenzine normale.

**Sur la formation de la propylbenzine normale ; réponse à la réclamation précédente ; par M. R. D. SILVA.**

Pour mieux faire comprendre le fait réclaté dans la note précédente, je demande la permission d'exposer d'abord brièvement les expériences effectuées par moi et qui s'y rapportent.

En vue d'obtenir l'allylbenzine, je fis arriver la vapeur de chlorure d'allyle sur un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium contenu dans un système de deux ballons chauffés au bain-marie de façon à maintenir la température du mélange vers 70°. Les quantités de matières employées étaient :

|                                                     | Pour le 1 <sup>er</sup> ballon. | Pour le 2 <sup>e</sup> ballon. |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Benzine . . . . .                                   | 250 gr.                         | 80 gr.                         |
| Chlorure d'aluminium. . . . .                       | 18 gr.                          | 8 gr.                          |
| Chlorure d'allyle (pour les deux ballons) . . . . . |                                 | 18 gr.                         |

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouvelle série, t. 43, n° 7, p. 317 à 322.

(2) *Annales de l'Académie des sciences de Cracovie* (en polonais), t. 8, 1881, p. 221 à 230, et *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 316, p. 374 à 383.

La réaction se produit régulièrement avec dégagement de chlorhydrique.

Un examen rapide du produit obtenu séparé du chlorure d'aluminium, lavé avec du carbonate de sodium et desséché avant le même démontra qu'il ne s'était pas formé la moindre propylbenzine, mais bien un hydrocarbure dont la composition correspondait à la formule  $C^3H^6(C^6H^5)^2$ , identique à l'isopropylpropane dont la constitution peut être représentée par la formule  $CH^3(C^6H^5)-CH(C^6H^5)-CH^3$ , hydrocarbure que j'ai découvert en 1878 (1) en faisant agir le chlorure de propyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, suivant la méthode de MM. Friedel et Crafts. Le résultat de cette expérience, effectuée le 28 juillet 1879, fut publié dans une note présentée le 6 octobre de la même année à l'Académie des sciences. Il n'est question dans cette note d'aucun autre produit obtenu dans la même réaction.

Je repris aussitôt les mêmes expériences, et, en opérant un peu plus en grand, je constatai la présence d'un produit bouillant vers  $155^\circ$ , saturé et semblable à l'isopropyle et aussi d'après ce que l'on croyait alors, à la propylbenzine, que j'avais obtenue précédemment par la même méthode (2).

Ces faits et autres, se rapportant à ces travaux, ont été consignés dans le *Bulletin de la Société chimique*, dans le Rapport sur l'École pratique des hautes études pour l'année 1880, et ont été surtout exposés avec détail devant la section de chimie au Congrès d'Alger de l'Association française pour l'avancement des sciences, au mois d'avril 1881. Comme je l'ai déjà fait remarquer dans ma dernière note (3) on a omis dans le procès-verbal de ce Congrès une bonne partie de ma communication. Voilà, en résumé, ce que j'ai vu et publié, antérieurement à l'année 1881, sur les produits de l'action du chlorure d'allyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium. Pour ce qui concerne l'identité des deux hydrocarbures de la formule  $C^6H^5.C^3H^7$  préparés, l'un avec le chlorure d'isopropyle, l'autre avec le chlorure de propyle normal, par la méthode générale de synthèse de MM. Friedel et Crafts, j'ai toujours conservé des doutes, et je me suis promis

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 30, p. 1.

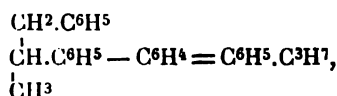
(2) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 32, p. 482.

(3) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 42, p. 321.

d'instituer des expériences pour résoudre cette question. Dans cette étude, que mes occupations dans l'enseignement m'ont empêché de réaliser, je me promettais de comparer avec soin les hydrocarbures de la formule  $C^6H^5.C^3H^7$ , que j'ai obtenus par des moyens si divers, comme je l'indique dans la note présentée à la Société chimique et rédigée un peu à la hâte « pour empêcher d'autres chimistes d'instituer des expériences déjà réalisées par moi ». Je dois, néanmoins, ajouter que j'avais eu connaissance du travail de MM. Wispeck et Zuber, exécuté pendant l'année 1883, et publié, dans le t. 218, p. 374, des *Annalen der Chemie* ; mais, je n'en avais retenu que le passage où il est dit que l'on avait obtenu, comme moi, le diphenylpropane  $CH^3C^6H^5.CH.C^6H^5.CH^3$ , au lieu d'allylbenzine. Sans cette circonstance, je me serais fait un devoir de mentionner le fait, d'ailleurs intéressant, découvert par ces savants chimistes de l'identité du produit bouillant vers  $155^\circ$  avec la propylbenzine normale.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'ajouter encore quelques remarques, en vue desquelles j'ai indiqué le mode opératoire suivi dans mes expériences. MM. Wispeck et Zuber font agir le chlorure d'allyle dissous dans la benzine dans un mélange très refroidi de benzine et de chlorure d'aluminium, qui a déjà été soumis, à chaud, à un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à formation d'une couche rouge brun constituée par la substance à laquelle Gustavson attribue la formule  $Al^3Cl^6,6C^6H^6$ . De plus, ils ajoutent des quantités variables, mais considérables, de chlorure d'aluminium à des quantités assez grandes de chlorure d'allyle, mais très faibles de benzine, et ils distillent le mélange obtenu sur le résidu contenant encore beaucoup de chlorure d'aluminium. Ces conditions sont tout autres que celles de mes expériences ; et, sans prétendre avoir obtenu un produit différent du leur, il peut se faire que les deux hydrocarbures bouillant vers  $155^\circ$  ne soient pas identiques.

L'explication, que j'ai donnée, suivant les vues de M. Friedel, de la perte du reste ( $C^6H^4$ ) :



est une explication tout arithmétique. Elle est, à mon sens, très légitime, étant donné qu'il y a là un phénomène d'hydrogénation

et qu'il faut que l'hydrogène soit fourni par le corps hydrogéné en présence.

Cette conclusion est autorisée encore et par la formation, en quantité relativement abondante, de ces matières noires et résineuses, que l'on ne peut pas distiller, et par la formation du produit principal de la réaction qui est l'hydrocarbure



Une dernière remarque qu'il convient peut-être, d'ajouter c'est que si les choses se passent réellement ainsi, il peut se produire dans la même réaction à la fois la propylbenzine normale et l'isopropylbenzine, ou l'un ou l'autre de ces hydrocarbures, suivant les conditions de l'expérience.

**Composition et chaleur de combustion d'une houille du bassin de la Ruhr : par SCHEURER-KESTNER.**

L'échantillon sur lequel ont porté mes expériences provient de la mine d'Altendorf, bassin de la Ruhr.

Cette houille, par sa composition, par la proportion de carbone fixe qu'elle renferme ainsi que par la nature de son coke rentre dans la classe des houilles grasses à courte flamme (1). Elle produit un coke dur, fondu et compacte, dans la proportion de 84 G/0, proportion qui la rapproche de la limite des houilles maigres ou anthraciteuses. A ce point de vue, son étude présente de l'intérêt, car il s'agit de savoir si sa chaleur de combustion est en rapport avec ses autres propriétés.

La houille a été préalablement réduite en petits fragments et séchée à 110°.

Cinq de ces fragments ont donné 1.37; 1.10; 2.27; 1.57; 1.59 O/0 de cendres.

0<sup>gr</sup>,3008 de substance pure, cendres déduites, ont donné : 0.1164 d'eau et 0.9876 d'acide carbonique.

0<sup>gr</sup>,3269 de substance pure ont donné 0.1196 d'eau et 1.0798 d'acide carbonique.

1 gramme de substance pure a donné 0<sup>gr</sup>,010 d'azote dosé à l'état d'ammoniaque.

5<sup>gr</sup>,499 de substance ont donné 4.581 de coke compacte et brillant.

(1) Charbons à coke. Voir la classification de Gruner. *Annales des mines*, t. 5, 1876.

592 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

56r,100 de substance ont donné 4.290 de coke renfermant  
0.076 de cendres

soit 4.214 de coke pur ou car-

bone fixe.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants :

|                         | I             | II            | Moyenne       |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Carbone. . . . .        | 89.76         | 90.09         | 89.92         |
| Hydrogène . . . . .     | 4.29          | 4.06          | 4.18          |
| Azote. . . . .          | 1.00          | 1.00          | 1.00          |
| Soufre et oxygène . . . | 4.95          | 4.85          | 4.90          |
|                         | <u>100.00</u> | <u>100.00</u> | <u>100.00</u> |

Un dosage d'eau fait sur une plus grande quantité de substance a donné 3.98 0/0 d'hydrogène. La moyenne devient alors :

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| Carbone . . . . .           | 89.92         |
| Hydrogène . . . . .         | 4.11          |
| Azote. . . . .              | 1.00          |
| Soufre et oxygène . . . . . | 4.97          |
|                             | <u>100.00</u> |

Coke obtenu, cendres déduites : 83.87 0/0 de houille pure. La houille pure se compose donc de :

|                            |               |                          |
|----------------------------|---------------|--------------------------|
| Carbone fixe . . . . .     | 83.87         | } 89.92                  |
| Carbone volatil. . . . .   | 6.05          |                          |
| Hydrogène . . . . .        | 4.11          | } partie volatile 15.13. |
| Oxygène et azote . . . . . | 4.97          |                          |
| Soufre (1). . . . .        | 1.00          |                          |
|                            | <u>100.00</u> |                          |

*Composition de la partie volatile.*

|                            |               |
|----------------------------|---------------|
| Carbone . . . . .          | 39.7          |
| Hydrogène. . . . .         | 27.2          |
| Oxygène et azote . . . . . | 33.1          |
|                            | <u>100.00</u> |

La chaleur de combustion a été déterminée dans l'appareil de Favre et Silbermann, et suivant la méthode que nous avons décrite, M. Meunier-Dollfus et moi, en 1869.

Seulement le combustible au lieu d'être employé à l'état pulvérisé l'a été en fragments. Dans ces conditions, la combustion est plus facile et plus complète. Le mélange d'air et d'oxygène a pu être remplacé par l'oxygène pur sans aucun des inconvénients qui résultent de son emploi lorsqu'on a affaire à des combustibles

(1) J'ai compté 1 0/0 de soufre comme résultant d'anciennes analyses.

plus gras ou pulvérulents. Cette houille brûle plus r  
et plus facilement que celle de Ronchamp. Les ex  
rimétriques ont été faites sur le combustible préal  
à 110°.

## I

0gr,5224 de substance ont donné après la com  
calorimètre :

0gr,0093 de cendres.

0gr,5131 de substance sans cendres.

Carbone non brûlé (coke restant après l'opération) : 0gr,0177.

Eau formée 0gr,003 — Hydrogène = 0,00033.

Acide carbonique 0gr,1850. Oxyde de carbone, 0.132.

Élévation de température du bain (corrections faites) 2°,5184.

Valeur du calorimètre : 1672 calories (1).

2°,5184 à 1.672 calories = 4.210cal.

Hydrogène . . . . . 0.00033 à 34.500 » = 10

Oxyde de carbone . . . 0.132 à 2.403 » = 317

Carbone non brûlé . . 0.0177 à 8.080 " = 143

Total des calories pour 0gr,5134 de substance. . . 4.680cal.

Calories pour l'unité des poids : 9.121.

## II

0gr,5204 de substance ont donné :

0gr,0040 de cendres.

0gr,5164 de substance sans cendres.

Carbone non brûlé, 0.0079.

Eau, 0.0084. Hydrogène = 0.0009.

CO<sup>2</sup> = 0.007. CO = 0.0044.

Valeur du calorimètre = 2,117 calories.

Élévation de température du bain 2°,166.

2°,166 à 2.177 calories = 4.585cal.

Hydrogène. . . . . 0.009 à 34.500 " = 31

Oxyde de carbone. . . 0.0044 à 2.403 " = 10

Carbone . . . . . 0.0709 à 8.080 " = 65

Total des calories pour 0gr,5164 de substance. . . 4.691cal.

Calories pour l'unité de poids : 9.083.

(1) Par suite d'une erreur, on n'avait introduit dans le calorimè  
1 k. 555 d'eau au lieu de 2 kilogrammes.

## III

0<sup>gr</sup>,5558 de substance ont donné :

0<sup>gr</sup>,0058 de cendres.

0<sup>gr</sup>,5500 de substance sans cendres.

Carbone non brûlé — 0<sup>gr</sup>,0185.

Eau, 0.0039 H — 0.0004.

CO<sup>2</sup> 0.1277 CO — 0.0812.

Valeur du calorimètre : 2117.

Élévation de température du bain 2°,203.

|                                                      |                         |   |                       |
|------------------------------------------------------|-------------------------|---|-----------------------|
|                                                      | 2°,203 à 2.117 calories | = | 4.663 <sup>cal.</sup> |
| Hydrogène . . . . .                                  | 0.0004 à 34.500         | " | = 11                  |
| Oxyde de carbone . . .                               | 0.0812 à 2.403          | " | = 195                 |
| Carbone. . . . .                                     | 0.0185 à 8.080          | " | = 149                 |
| Total des calories pour 0.5500 de substance. . . . . |                         |   | 5.021 <sup>cal.</sup> |
| Calories pour l'unité de poids :                     |                         |   | 9.129.                |

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| 1 <sup>re</sup> expérience. . . . . | 9.121 |
| 2 <sup>e</sup> expérience. . . . .  | 9.083 |
| 3 <sup>e</sup> expérience. . . . .  | 9.129 |
| Moyenne. . . . .                    | 9.111 |

Le calcul de la chaleur de combustion, d'après la composition élémentaire de la houille, donne les résultats suivants (1) :

|                                                                              |   |          |
|------------------------------------------------------------------------------|---|----------|
| Carbone . . 89.92 à 8.080 calories                                           | = | 7265.5   |
| Hydrogène. 4.18 à 34.500                                                     | " | = 1442.1 |
| Soufre. . . 1.00 à 2.200                                                     | " | = 22.0   |
| Total des calories additionnées. . . . .                                     |   | 8729.6   |
| A déduire selon Dulong : 0.397 = 0,49 d'hydrogène à 34,500 calories. . . . . |   | 169.0    |
| Total des calories d'après la formule de Dulong.                             |   | 8560.6   |

L'expérience donne donc un excédent de 382 calories ou de 4.3 0/0 sur l'addition de la chaleur de combustion des éléments, et de 551 calories ou de 6.3 0/0 sur la chaleur de combustion calculée suivant la formule de Dulong. Ce résultat concorde avec ceux que nous avons obtenus il y a quelques années, M. Meunier-Dollfus et moi.

Toujours nous avons trouvé pour la chaleur de combustion des houilles que nous avons essayées, un nombre de calories supé-

(1) Dans nos expériences anciennes, M. Meunier-Dollfus et moi nous ne faisons pas intervenir le calcul de la chaleur de combustion du soufre ce qui du reste, ne modifie pas les résultats d'une manière sensible.

**SCHNEURER-KESTNER. — HOUILLE DE LA**

rieur au résultat donné par le calcul selon la formule et presque toujours supérieur aussi (sauf pour des houilles du bassin de Donetz) à l'addition de la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène.

La houille d'Altendorf offre cependant cela de particulier en rentrant par ses propriétés générales dans la classe des houilles grasses à courte flamme, elle se range dans la classe des houilles grasses proprement dites par sa chaleur de combustion et occupe une place qui s'étend à la troisième et à la quatrième classe du tableau de Gruner. En présence d'exceptions il faut reconnaître que le classement des houilles par leurs qualités combustibles ne correspond pas toujours à leur composition ni élémentaire ni immédiate. La houille d'Altendorf par la proportion de carbone fixe qu'elle renferme appartiendrait aux houilles maigres de Gruner (82 à 90 0/0 de carbone fixe); par la nature de son coke, aux houilles grasses à courte flamme et par sa chaleur de combustion aux houilles grasses proprement dites (8,800 calories à 9,300).

Des expériences faites sous un générateur à vapeur à foyer extérieur suivi d'un réchauffeur Green, le même que celui des expériences que j'ai faites en 1869 avec M. Meunier-Dollfus, ont donné les résultats suivants, comparés avec ceux de la houille de Ronchamp :

|                                        | Ronchamp<br>1869 | Ruhr<br>1885 |
|----------------------------------------|------------------|--------------|
| Calories dans la vapeur . . . . .      | 63.6             | 67.3         |
| Chaleur de gaz de la combustion . . .  | 5.1              | 5.4          |
| Vapeur d'eau dans ces gaz-calories. .  | 3.0              | 3.1          |
| Gaz combustible-calories. . . . .      | 4.9              | 2.7          |
| Noir de fumée, calories . . . . .      | 0.4              | 0.4          |
|                                        | <u>77.0</u>      | <u>78.9</u>  |
| Calories non retrouvées . . . . .      | 23.0             | 21.1         |
|                                        | <u>100.0</u>     | <u>100.0</u> |
| Chaleur de combustion. . . . .         | 9.117            | 19.111       |
| Rendement de la houille pure en eau    |                  |              |
| réduite à 0° et portée à 151°. . . . . | 9.16             | 9.41         |

Le rendement de la houille de la Ruhr est supérieur de 0,25 ou de 2 1/2 0/0 environ quoique sa chaleur de combustion ne soit pas supérieure à celle de Ronchamp, parce que depuis 1869 la surface de chauffe des réchauffeurs a été portée de 71 à 96 mètres carrés et que le rendement de la chaudière



améliorée d'autant. L'alimentation d'air a pu être augmentée sans que les calories emportées dans la cheminée par les gaz de la combustion s'en soient sensiblement augmentées, tandis que la proportion des gaz combustibles est tombée de près de moitié.

Il résulte de ces expériences que la distribution du calorique provenant de la combustion de la houille sous une chaudière à vapeur du système généralement adopté en Alsace se fait de telle manière que, conformément aux résultats que j'avais obtenus en 1869 avec M. Meunier-Dollfus, un quart à un cinquième des calories se perd (sans doute, par rayonnement) dans les surfaces enveloppantes.

**Quelques observations relatives à la constitution externe des albuminoïdes et à leurs transformations; par M. A. GAUTIER (1).**

Les matières albuminoïdes sont des corps à poids moléculaire très élevé renfermant tous carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre, et qui, sous l'influence des agents d'hydratation les plus divers, se dédoublent en acide carbonique, ammoniaque, acides-alcalis multiples et noyau appartenant à une série cyclique hexagonale.

L'existence de ce noyau dans les produits qui dérivent de l'hydratation ou de l'oxydation des albuminoïdes est constante. D'une part, sous l'influence de l'eau aidée des alcalis ou des acides, tous les auteurs ont depuis longtemps signalé la tyrosine qui se rencontre également dans les produits de la digestion des matières protéiques; de l'autre, j'ai observé la formation, sous l'influence de l'eau agissant vers 200°, de bases pyridiques et hydroypyridiques que j'avais signalées déjà dans les produits de la fermentation bactérienne des mêmes substances. Enfin des corps analogues à la xanthine et à l'hypoxanthine, appartenant d'après moi à une série hexagonale pouvant se rattacher à la série pyridique, ont été signalés en particulier dans la décomposition des albuminoïdes par les acides étendus et parmi les produits de leurs transformations au sein des cellules.

L'existence de ce noyau hexagonal étant donc constante dans ces corps est par conséquent caractéristique de cette famille, et toute définition complète des albuminoïdes doit donc en tenir compte. On ne saurait dire simplement, avec M. Grimaux : « Les matières albuminoïdes sont des colloïdes azotés se dédou-

(1) La réponse de M. Grimaux paraîtra dans le numéro du 5 juillet.

« blant par hydratation en acide carbonique, à  
 « acides amidés. » (*Revue scientifique*, 18 avril 1905.)  
 Cette définition me paraît inexacte et incomplète. D'une part, en effet, les matières albuminoïdes ne sont pas toutes colloïdales : l'hémoglobine, la caséine de la noix de Para, la matière protéique cristalline découverte par Cohn dans la pellicule des pommes de terre, la vitelline de certains œufs de poisson d'après Fremy et Valenciennes, l'aleurone, etc., sont cristallisables. De l'autre, la définition de M. Grimaux ne tient pas compte de ce fait constant dans les dédoublements des albuminoïdes : l'existence d'un noyau cyclique uni à des radicaux dérivés des acides amidés. La définition de M. Grimaux s'appliquerait également à beaucoup d'uréides.

Du reste, ce n'est point de la constitution intime du groupe albuminoïde que je veux parler aujourd'hui tout particulièrement, mais bien plutôt de la constitution de ces substances considérées dans l'état où elles fonctionnent dans nos organes. Dans ces composés complexes, aptes aux transformations et isoméries les plus diverses, existe le groupe albuminoïde spécifique que nous venons de définir plus haut, mais autour de lui sont venus se rattacher dans des proportions diverses, l'eau, les sels minéraux, et peut-être les gaz.

Les modifications de la molécule devenant successivement soluble ou insoluble ou paraissant se transformer dans des variétés nouvelles que précipitent ou non divers sels, tiennent, suivant nous, aux variations qui ont lieu dans les copules minérales surajoutées, pour ainsi dire, à la molécule albuminoïde essentielle, en même temps qu'aux transformations, déshydratations et polymérisations dont la partie protéique de la molécule est le siège. Mais je ne pense pas, comme le croit M. Grimaux, que ces déshydratations suffisent à expliquer ces isoméries.

Et d'abord la réalité de cette union instable de l'albuminoïde avec les sels et l'eau est facile à démontrer. Que l'on prépare de l'albumine pure par la méthode de Wurtz (albuminate de plomb et acide carbonique) ou par l'une de celles que j'ai indiquées (albuminate de plomb soluble précipité par l'albumine, décomposition du précipité par  $\text{CO}_2$  et enlèvement de Pb par noir animal ; on dialyse des solutions albumineuses prolongées en présence de  $\text{CAzH}_1$ , on trouve toujours une même proportion de cendres (de 0<sup>gr</sup>,42 à 0<sup>gr</sup>,50 pour cent d'albumine sèche, que<sup>1</sup>

que soit la méthode de préparation. J'ai observé que ces cendres sont en très grande partie composées dans le cas de l'albumine d'œuf, de phosphate de chaux et d'un peu de chlorure et de sulfate de sodium.

Les variations dans la nature et la proportion des matières minérales et de l'eau unies à la matière protéique sont, disions-nous, une cause importante de leurs transformations, et en particulier de leur solubilité et de leur insolubilité, et l'on ne saurait expliquer complètement le phénomène de la coagulation en présence des acides par une simple déshydratation de ces substances.

Les transformations qui dans ces corps résultent des variations des matières minérales sont évidentes. Tout le monde sait que si l'on ajoute une faible quantité d'acide acétique ou lactique à une solution de caséine, celle-ci se coagule dès que l'alcalinité de la liqueur disparaît, c'est-à-dire dès que le caséate alcalin est décomposé. De même il est remarquable que lorsqu'on coagule par la chaleur une solution de blanc d'œuf, l'alcalinité de la liqueur augmente après cette coagulation. D'après mes expériences, 100 grammes d'albumine abandonnent en se coagulant une quantité de sels alcalins qui saturent  $1^{\text{er}}, 58$  de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Ceci nous indique que les sels alcalins auxquels l'albumine soluble était unie sont passés dans la liqueur. Ces sels sont faciles à déterminer. Nous avons vu plus haut que l'incinération de l'albumine acidulée d'acide acétique et dialysée laissait encore un demi 0/0 d'un mélange de phosphate de chaux, de sel marin et de sulfate de sodium. Cette albumine était donc unie à ces sels ou plutôt, comme nous le verrons, au phosphate de soude et au chlorure et sulfate de calcium qui, dans l'incinération, ont donné du phosphate de chaux et du sel marin par double décomposition.

Dans le fait de la coagulation de la caséine par un acide, ou de l'albumine par la chaleur, il y a donc perte ou un échange de matières minérales, en même temps que passage de ces substances à la modification insoluble; il est vrai aussi que l'albumine elle-même s'est modifiée par déshydratation et polymérisation ainsi que nous le verrons plus bas.

Je puis encore rappeler pour démontrer l'influence des sels sur les albuminoïdes, une expérience qui date de 1874 (*Compt. rend. Acad. sc.*, t. 78, p. 227). Je dissous de la fibrine de sang de bœuf dans une solution de sel marin au 10° que je

soumets ensuite à la dialyse en présence d'un peu d'acide cyanhydrique. Le sel marin en excès disparaît, et j'obtiens une solution neutre qu'on peut concentrer à 50° et qui jouit alors de la plupart des propriétés de l'albumine : la chaleur la coagule, l'acide acétique ne la précipite pas. En même temps les sels de chaux solubles apparaissent dans la liqueur dialysée, déplacés sans doute par le sel marin durant cette transformation de la fibrine en albumine.

Les modifications subies par les albuminoïdes sous l'influence de la chaleur, des sels, des acides, ne sauraient donc s'expliquer par de simples déshydratations qui auraient pour effet de souder plusieurs molécules entre elles et qui résulteraient soit de l'élévation de la température, soit de l'action déshydratante des sels :

« Les sels, dit M. Grimaux, favorisent la coagulation en agissant comme déshydratants... Comme les colloïdes azotés, l'albumine et colloïde amidobenzoïque, ont leur coagulation entravée ou retardée par la dilution, nous pouvons les rapprocher de l'hydrate ferrique et de la silice et admettre également que leur pectisation est due à une déshydratation. » (*Compt. rendu Acad. sc.*, t. 98, p. 1579-1580.)

Je pense que l'influence qu'a la dilution pour s'opposer à la coagulation des albuminoïdes ne saurait s'appliquer par la diminution du pouvoir déshydratant des sels, à mesure qu'on les étend. En voici une preuve assez frappante :

Je prends de l'albumine d'œuf frais que j'additionne de 10 volumes d'eau. Ceci fait, je concentre de nouveau soit à 45° dans le vide, soit plutôt au moyen de mélanges réfrigérants, de façon à enlever à cette solution l'eau qui a été ajoutée et revenir au volume primitif de l'albumine. Ainsi préparée, cette dissolution d'albumine contient à peu près la même quantité relative des matières organiques d'eau et de sels qu'auparavant, mais le fait d'avoir été diluée, puis concentrée, a complètement modifié les propriétés de l'albumine primitive :

Elle est, comme le blanc d'œuf, légèrement alcaline, mousseuse, etc., mais elle ne se coagule plus par la chaleur.

On peut l'aciduler d'acide nitrique faible sans qu'elle se trouble sensiblement ; mais si l'on secoue cette solution, le trouble augmente rapidement, et la liqueur continue à précipiter lentement ; au bout de 5 jours la précipitation n'est pas encore complète.

L'acidification par l'acide acétique n'y produit ni

Si dans cette liqueur albumineuse incoagulable, on fait passer quelques bulles d'acide carbonique, elle devient aussitôt coagulable par la chaleur.

Il en est de même si l'on y verse quelques gouttes de chlorure de calcium, ou de sulfate de chaux, mais elle est insensible aux sels de soude, de potasse ou de magnésie.

Si après avoir chauffé la liqueur albumineuse incoagulable primitive, on la laisse refroidir, elle devient coagulable à froid par les acides les plus faibles, l'acide carbonique, l'acide acétique. Un faible excès de ce dernier redissout le coagulum.

Comment s'expliquer dans la théorie de M. Grimaux cette transformation profonde de l'albumine de l'œuf par la simple dilution suivie d'une concentration égale et inverse. D'après lui « la coagulation est déterminée par l'action des sels, et dépend d'un rapport de poids entre la matière coagulable et l'agent coagulant... » et plus loin il ajoute : « Je regarde cette première conclusion comme très importante que la coagulation des albuminoïdes azotés est fonction tout à la fois du rapport de l'eau, des sels dissous et de la matière coagulable » (Grimaux, *Revue scientifique*, 16 avril 1885, p. 496). — Dans les expériences que je rapporte, ces proportions d'eau, de sels et de matière coagulable sont restées à peu près les mêmes; on a dilué l'albumine pour la concentrer ensuite par congélation et la réduire au volume primitif, et cependant la propriété de se coaguler a disparu de cette liqueur.

Expliquera-t-on davantage par une déshydratation l'action du gaz carbonique qui donne à cette albumine incoagulable la propriété de coaguler à chaud, ou celle de l'acide acétique lorsqu'on coagule la caséine? Expliquera-t-on l'action des sels de chaux qui font coaguler la liqueur, alors que ceux de magnésie restent impuissants?

N'est-il pas plus naturel de dire que ces agents contribuent à modifier surtout la nature des sels minéraux, ou des alcalis attachés à l'albuminoïde?

L'albumine soluble d'œuf est constituée par le corps albuminoïde proprement dit uni au phosphate de soude et au chlorure et sulfate de calcium. En effet ces cendres donnent d'une façon constante du chlorure de sodium et du phosphate et du sulfate de chaux.

Que l'on vienne à chauffer cette albumine soluble en présence

surtout de l'acide carbonique et dans un milieu où existent des sels de chaux, il se fera une double décomposition entre ces sels et le phosphate de soude faiblement retenu par le noyau. Il en résultera des phosphates de chaux et du bicarbonate de soude qui entrera en dissolution. L'albumine coagulée sera donc une combinaison de l'albumine au phosphate de calcium, et la liqueur devra devenir alcaline après cette coagulation. C'est ce que confirme l'expérience.

S'il en est ainsi, l'addition de chlorure ou de sulfate de calcium à l'albumine devenue incoagulable par la dilution, devra lui rendre sa coagulabilité, le sel de calcium ajouté faisant double décomposition avec le phosphate de soude. Mais dans ce second cas, la liqueur devra conserver sa réaction primitive ou s'alcaliniser bien plus faiblement que dans le premier cas; c'est ce que j'ai observé, en effet, par l'expérience.

Tout en accordant une grande influence à ces dédoublements et doubles décompositions qui se passent aux dépens des satellites salins de la molécule, je suis loin de penser que les hydratations et déshydratations qui peuvent s'y accomplir simultanément ou séparément, ne prennent pas eux aussi part à ses changements d'états isomériques. Bien plus, je crois que dans nos humeurs et nos tissus, ces albuminoïdes existent à l'état d'hydrates de composition presque indéfiniment variable avec la nature des cellules, la température et la proportion des sels ambiants. Ici je me rencontre avec M. Grimaux. Mais, déjà en 1873, j'avais clairement exprimé cette pensée dans les lignes suivantes que j'extrais de mon *Traité de chimie physiologique*, t. I, p. 240.

« Les matières albuminoïdes perdent en se coagulant une  
 « partie de la base qui les maintenait en dissolution à l'état de  
 « sels solubles, et certainement aussi une portion de cette eau  
 « de constitution à laquelle elles sont unies dans les organismes  
 « végétaux ou animaux. La solution des matières albuminoïdes  
 « peut être en effet comparée à celle d'un sel minéral apte à cris-  
 « talliser avec plusieurs molécules d'eau. Lorsque après les avoir  
 « desséchées sans les altérer, on les met en contact avec ce li-  
 « quide, elles s'y gonflent, et en absorbent une grande quan-  
 « tité (1). Les sels alcalins et alcalino-terreux diminuent beau-  
 « coup cette propriété, et l'on peut s'expliquer dès lors comment

(1) Du reste, l'albumine parfaitement desséchée à 60° dans le vide perd encore 4 à 5 % d'eau quand on la dessèche ensuite à 111° (Wurtz).

« ils agissent dans les solutions des matières albuminoïdes qu'ils  
 « précipitent en modifiant sans doute les états d'hydratation que  
 « ces substances sont aptes à subir... Ces divers faits nous mon-  
 « trent que les substances albuminoïdes, telles qu'elles fonction-  
 « nent dans l'économie, existent chacune dans un état spécial  
 « d'hydratation, apte à se modifier sans doute très rapidement et  
 « sans cesse sous l'influence des variations subies par le poids  
 « des divers sels minéraux dissous dans les humeurs, le plasma  
 « ou les tissus. »

Réciproquement, et en sens inverse, je comparais plus loin (p. 244) le dédoublement des albuminoïdes en syntonine et peptone dans la première phase de la digestion à une véritable *saponification*, et voici en quels termes :

« Les syntonines nous paraissent être l'un des termes du dé-  
 « doublement que les acides et les bases font subir à la molé-  
 « cule protéique, l'autre terme restant en dissolution après la  
 « saturation de la liqueur. Ce dédoublement semblerait être ana-  
 « logue à une saponification et résulter de la fixation d'une ou  
 « plusieurs molécules d'eau sur la matière albuminoïde. »

On n'en est plus aujourd'hui à donner ces changements, et ces variations multiples des molécules albuminoïdes, pas plus que leur propriété de se coaguler, lorsqu'elle a lieu, comme caractéristiques et propres à ces corps. Trois ordres de différences seulement séparent cette grande classe de composés de toutes les autres :

1<sup>o</sup> Leur poids moléculaire très élevé et leur composition en carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre, comprise dans des limites assez étroites pour que les rapports de poids entre chacun de leurs éléments soient peu variables ;

2<sup>o</sup> Leurs dédoublements par hydratation en acides-alcools multiples, noyau cyclique hexagonal, acide carbonique et ammoniac dans les proportions de l'urée et de l'oxamide ;

3<sup>o</sup> Leurs transformations multiples en variétés, solubles et insolubles, coagulables ou non sous l'influence de la chaleur et des acides par perte ou acquisition de sels divers, d'eau et peut-être de gaz.

**Sur un méthylbenzoyle monochloré ; par M. Henri GAUTIER.**

Depuis la découverte du méthylbenzoyle par M. Friedel, on a isolé deux dérivés chlorés de cette substance : ce sont les méthyl-

benzoyles mono- et bichloré. Dans ces deux produits la substitution du chlore a eu lieu dans la chaîne; tous les produits à l'oxydation donnent naissance à de l'acide benzoïque et des acides benzoïques chlorés.

J'ai entrepris l'étude de quelques-uns des autres produits de la substitution que laisse prévoir la théorie, et je me suis d'abord adressé à l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure de phényle en présence du chlorure d'aluminium.

Après plusieurs essais, je me suis arrêté au mode suivant de préparation. On introduit dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant 800 grammes de  $C^6H^5Cl$ , 160 grammes de  $C^2H^3OCl$  et 50 grammes de  $Al^3Cl^6$ ; afin d'éviter les pertes de  $C^2H^3OCl$ , le réfrigérant était terminé par un serpentín ascendant entouré d'un mélange de glace et de sel marin.

On chauffe légèrement pour déterminer la réaction qui se continue ensuite d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de continuer à chauffer, et lorsqu'elle se ralentit on ajoute  $Al^3Cl^6$  par petites portions. La température du mélange reste voisine de 50 ou 60°.

Une fois la réaction terminée, on traite par l'eau, on décante et on sèche sur  $CaCl^2$ . En soumettant ce liquide à la distillation, on recueille d'abord l'excès de chlorure de phényle que l'on avait mis pour éviter la production de dérivés polysubstitués, puis, entre 225 et 235°, 120 grammes d'un liquide chloré qui se prend en masse par refroidissement dans  $CH^3Cl$ . On filtre à la trompe, et le liquide ainsi séparé, soumis de nouveau au froid donne des cristaux que l'on sépare de la même manière. En répétant cette opération un certain nombre de fois on obtient finalement environ 20 grammes d'une huile qui se prend bien en masse dans  $CH^3Cl$ , mais qui redevient liquide à la température du laboratoire. Les cristaux obtenus dans ces filtrations successives ayant tous le même point de fusion ont été réunis et comprimés. En les soumettant à la distillation, on obtient environ 90 grammes d'un produit bouillant à 230-231° qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

|                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| I. — Matière employée . . . . .  | 0 <sup>gr</sup> , 259 |
| Gaz carbonique obtenu . . . . .  | 0 , 590               |
| Eau . . . . .                    | 0 , 112               |
| II. — Matière employée . . . . . | 0 , 309               |
| Gaz carbonique . . . . .         | 0 , 701               |
| Eau . . . . .                    | 0 , 131               |



III. — Matière employée . . . . . 0<sup>gr</sup>, 2030  
 Gaz carbonique . . . . . 0 ,1885

| D'où en centièmes : |       |       | Théorie<br>pour C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ClCOCH <sup>3</sup> |
|---------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------|
|                     | I     | II    |                                                                   |
| C                   | 62,12 | 61,86 | 62,13                                                             |
| H                   | 4,80  | 4,71  | 4,55                                                              |
| Cl                  | "     | "     | 22,97                                                             |

La densité de vapeur prise par le procédé de M. V. Meyer dans la vapeur de diphenylamine a été trouvée égale à 5.325, la théorie indiquant 5.345.

Le corps ainsi obtenu présente donc bien la composition d'un méthylbenzoyle monochloré.

Pour déterminer la position du chlore par rapport au groupe acétyle, j'ai soumis le produit à l'évaporation ; 10 grammes du produit solide ont été introduits dans un ballon avec 1,200 centimètres cubes d'une dissolution formée de 20 grammes MnO<sup>4</sup>K, 5 grammes KOH, 1,000 grammes H<sup>2</sup>O. Après vingt minutes d'ébullition au réfrigérant ascendant, la liqueur était décolorée. On a filtré pour séparer l'oxyde de manganèse, réduit le volume au quart par évaporation et précipité par HCl. On obtient ainsi une masse blanche d'un acide chloré qui, lavé, séché et sublimé fond exactement à 236°. C'est le point de fusion indiqué par M. Beilstein pour l'acide para-chlorobenzoïque. Ce méthylbenzoyle chloré appartient donc à la série para.

J'ai voulu vérifier si le corps purifié comme je l'ai dit plus haut ne retenait pas une petite quantité des deux autres isomères. S'il contient des dérivés ortho et méta, comme les acides correspondants sont plus solubles que l'acide parachlorobenzoïque, on doit en trouver dans la liqueur filtrée. Afin d'éviter les entraînements possibles, par la vapeur d'eau on a neutralisé le liquide par KOH, évaporé presque à sec, repris par HCl et agité avec de l'éther qui par évaporation a abandonné une matière acide que l'on a purifiée en la dissolvant de nouveau dans KOH et reprécipitant par HCl. On en a sublimé une partie et on a trouvé 229° pour son point de fusion ; le dérivé ortho fond à 137°, le méta à 152°, le para à 236° ; c'est donc encore de l'acide parachlorobenzoïque, mais retenant probablement une petite quantité d'impureté.

Le méthylbenzoyle parachloré ainsi obtenu est solide à la température ordinaire. Il fond à 20° en un liquide incolore très

réfringent restant facilement en surfusion. Son odeur un peu poivrée rappelle en même temps celle du méthylbenzoyle.

La densité du liquide à la température de 20° est de 1.19.

Presque insoluble dans l'eau, il est miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

Semblable au méthylbenzoyle, le méthylbenzoyle chloré ne se combine pas au bisulfite de sodium.

Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur lui; en soumettant le produit à la distillation, on recueille d'abord de l'oxychlorure de phosphore; le liquide restant se décompose à la distillation; le manque de produit m'a empêché pour le moment de poursuivre l'étude de cette réaction.

Si l'on soumet à l'oxydation à froid et dans les mêmes proportions le méthylbenzoyle parachloré et le produit liquide provenant de sa purification (probablement formé par un mélange des trois isomères), on remarque que, conformément aux faits déjà connus sur l'oxydation des dérivés bisubstitués de la série aromatique, c'est la liqueur renfermant exclusivement le dérivé para qui est décolorée la première. D'après cela j'avais pensé qu'en soumettant le produit liquide à l'oxydation au moyen d'une quantité insuffisante de  $MnO^4K$ , le dérivé para s'oxydant le premier, je pourrais peut-être isoler l'un des deux autres isomères.

A cet effet j'ai pris 10 grammes du produit liquide et je les ai traités par 15 grammes de  $MnO^4K$  en solution alcaline, c'est-à-dire par une quantité de  $MnO^4K$  capable d'en oxyder les trois quarts. Au bout de douze jours la liqueur était décolorée. On l'a agitée avec de l'éther pour rassembler l'huile non attaquée. Après évaporation de ce dissolvant, le liquide restant a été de nouveau soumis à l'oxydation. L'acide obtenu dans cette dernière oxydation fond à 236°; c'est donc encore de l'acide parachlorobenzoïque.

Dans l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure de phényle à une température voisine de 50°, il ne se forme donc que de très faibles quantités des dérivés ortho et méta.

J'ai cherché si la température aurait quelque influence sur la production de ces isomères. Pour cela j'ai fait distiller le chlorure d'acétyle dans un mélange de  $Al^3Cl^6$  et de  $C^6H^5Cl$  maintenu à l'ébullition. Dans ces conditions le rendement total est diminué par suite des pertes inévitables de  $C^2H^3OCl$  à cette température,



mais la proportion du dérivé para par rapport au produit restant liquide est sensiblement la même.

On peut donc dire que dans l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure de phényle en présence du chlorure d'aluminium, on obtient presque exclusivement le méthylbenzoyle parachloré. (Laboratoire de M. Gal, à l'École polytechnique).

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'oxydation du cuivre : par MM. DEDRAY et JOANNIS (1).

Le cuivre, chauffé à l'air, commence à s'oxyder vers 350°. Depuis cette température jusqu'au point de fusion de l'or environ, il se forme exclusivement de l'oxyde noir CuO. Au delà, l'oxyde se dissout et, s'il n'est pas trop aggloméré, s'il est resté poreux, il reprendra, en se refroidissant, l'oxygène nécessaire pour reformer le protoxyde CuO. Il convient donc, dans les dosages du cuivre à l'état de CuO, de ne pas fondre l'oxyde.

Si le cuivre en très grand excès est chauffé à une température modérée, comme dans l'analyse de l'air, tout l'oxygène est absorbé pour former CuO. Une très haute température, dissociant CuO, produit de l'oxydure. L'excès de cuivre s'oppose à toute perte d'oxygène, et l'analyse est exacte.

Dans le cas où la quantité d'oxygène est insuffisante pour donner CuO, mais suffisante pour donner Cu<sup>2</sup>O, on peut être encore certain de réabsorber tout l'oxygène, après dissociation, car l'oxydure absorbe ce gaz plus facilement encore que le cuivre métallique, comme l'expérience du reste l'a prouvé, ce qui fait qu'on ne peut obtenir l'oxydure à basse température. Mais il faut éviter la fusion du mélange des oxydes, qui n'offrirait plus une surface suffisante.

P. A.

Sur la saturation de l'acide phosphorique par les bases :  
par M. A. JOLY (2).

On peut distinguer si une ou deux atomicités de l'acide phosphorique sont saturées par les bases au moyen de réactifs colorés.

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 688.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 55.

## CHIMIE MINÉRALE.

L'orangé Poirrier n° 3, ajouté à l'acide phosphorique, donne une teinte orangée lorsqu'un équivalent de base

La phthaléine du phénol ne donne la coloration rouge. Les deux atomicités sont saturées.

Cette réaction a lieu également en présence d'un acide basique, comme l'acide chlorhydrique.

### Action de l'acide borique sur quelques réactifs par M. A. JOLY (1).

L'acide borique n'exerçant aucune action sur l'orangé Poirrier n° 3, l'hélianthine, etc., on a là un excellent réactif. En effet, avec le borax, une solution alcaline normale, l'acide borique consomme rigoureusement, sans résidu, le vase de verre. En effet, dans une dissolution de borax, l'acide borique est déplacé par un acide en solution normale, et lorsque le déplacement est complet, la teinte jaune vire au rouge.

### Sur un hydrate cristallisé de l'acide phosphorique; par M. A. JOLY (2).

L'eau mère, d'où s'est déposé l'acide phosphorique normal, se solidifie par un refroidissement prolongé. Les nouveaux cristaux ainsi formés constituent l'hydrate  $\text{Ph}^2\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O}$ . Les acides solides du commerce renferment des proportions variables de cet hydrate.

Ces cristaux fondent à 27°.

P. A.

### Température de solidification de l'azote, du protoxyde de carbone, du bioxyde d'azote et du méthane; par M. K. OLSZEWSKI (3).

Sous la pression de 60 millimètres, l'azote se solidifie à  $-214^\circ$ . La pression de 35 atmosphères et la température de  $-146^\circ$  définissent son point critique.

L'oxyde de carbone s'est solidifié à  $-207^\circ$ , sous la pression de 100 millimètres.

À  $-211^\circ$  et sous la pression de 4 millimètres, l'oxygène ne s'est point solidifié.

Le formène commence à se congeler à  $-185,8$  sous la pression de 80 millimètres.

Le bioxyde d'azote se solidifie à  $-167^\circ$ , sous la pression de 138 millimètres. C'est un liquide incolore.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 103.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 447.

(3) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 950 et 940.

**Sur la formation de l'hydrocarbonate de magnésie ;**  
par M. R. ENGEL (1).

Les explications données jusqu'à présent sur la formation de ce sel par double décomposition de sels neutres sont réfutées successivement par l'auteur, qui conclut de ses expériences que sa production est due à la décomposition par l'eau du carbonate  $\text{CO}^3\text{Mg}, 2\text{H}^2\text{O}$ . Cette décomposition est limitée à basse température : on sait que dans les pharmacies on prépare ce produit à chaud.

Préparé à froid, l'hydrocarbonate de magnésie repasse facilement à l'état de carbonate, soit en absorbant l'acide carbonique de l'air, soit par double décomposition avec un bicarbonate.

P. A.

**Détermination de quelques poids atomiques ;**  
par M. J.-D. VAN DER PLAATS (2).

*Carbone.* — Du graphite purifié était brûlé dans l'oxygène et l'acide carbonique pesé. Les mêmes expériences ont été faites avec du charbon de sucre et du charbon de papier.

$\text{C} = 12,0014 - 12,0010 - 12,0018 - 12,0031 - 12,0053 - 12,0045$ .

*Phosphore.* — On a déterminé le poids atomique en réduisant le sulfate d'argent par le phosphore ( $\text{Ph} = 30,90$  ou  $30,97$ ) en analysant le phosphate d'argent ( $\text{Ph} = 31,08$  ou  $30,95$ ) en oxydant le phosphore dans l'oxygène à faible pression ( $\text{Ph} = 30,99$  ou  $30,96$ ).

*Étain.* — La réduction de  $\text{SnO}^2$  par l'hydrogène a donné, pour Sn, des nombres oscillant entre 118,01 et 118,14 ; la formation de  $\text{SnO}^2$  en oxydant Sn par l'acide azotique a fourni les nombres 118,11 et 118,03.

*Zinc.* — En décomposant  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par Zn et mesurant l'hydrogène, on trouve 65,14 — 65,18 — 65,21.

Dans ces calculs  $\text{O} = 16$  et  $\text{Ag} = 107,93$ .

P. A.

**Nouveau procédé pour durcir le plâtre ;** par M. JULME (3).

On emploie un mélange de plâtre et de  $1/6$  de chaux grasse récemment éteinte et tamisée. Ce mélange est gâché et appliqué à la manière ordinaire. Quand la dessiccation est complète, on imbibé l'objet avec une solution presque saturée de sulfate de

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 911.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 52.

(3) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 797.

fer ou de sulfate de zinc, suivant la couleur qu'on veut obtenir. Par double décomposition, on obtient ainsi un mélange de sulfate et d'oxyde métallique d'une très grande dureté et d'une résistance à la rupture vingt fois plus grande que celle du plâtre ordinaire.

Il importe de bien dessécher le plâtre avant la première immersion, et de ne faire durer celle-ci que deux heures. Les suivantes pourront durer plus longtemps.

En passant de l'huile de lin cuite à la surface des plaques préparées au fer, on obtient un aspect d'acajou assez beau. Cette préparation peut très bien convenir à la confection de parquets coûtant quatre fois moins cher que les parquets de chêne.

P. A.

**Mémoire sur l'extraction des métaux précieux dans le Hartz ;**  
par M. LUUYT (1).

**Mémoire sur le traitement des minerais d'or à Zalathna**  
(Transylvanie) ; par M. BEAUGEY (2).

Nous signalons à nos lecteurs ces deux importants mémoires (3).

---

## CHIMIE ANALYTIQUE.

---

**Sur la séparation de l'alumine et du sesquioxyde de fer ;**  
par M. P. VIGNON (4).

Cette séparation quantitative se fait à l'aide d'une solution concentrée de triméthylamine ajoutée en grand excès. On filtre après 24 heures, l'oxyde de fer seul reste sur le filtre ; on lave à la triméthylamine.

Ce procédé est très exact.

P. A.

**Préparation rapide de liqueurs titrées de sulfure de carbone ;**  
par M. Ach. LIVACHE (5).

On obtient une sorte d'émulsion transparente en versant dans une solution de savon (150 grammes par litre) additionnée de pétrole, des quantités variables de sulfure de carbone, pouvant s'élever jusqu'à 200 grammes par litre. Ce corps se dissout éga-

(1) et (2) *Annales des mines*, huitième série, t. 6, p. 393 et p. 453.

(3) Les *Annales des mines* sont déposées à la bibliothèque de la Société chimique.

(4) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 638.

(5) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 697.

lement dans les solutions de savons résineux additionnées de dissolvants intermédiaires (pétrole, essence de térébenthine). Ces liqueurs ne se troublent pas par addition d'eau. P. A.

**Sur quelques réactions du sulfure de carbone et sur la solubilité de ce corps dans l'eau ;** par MM. G. CHANCEL et F. PARMENTIER (1).

On admet, d'après Berzélius, qu'une dissolution alcaline, en agissant sur le sulfure de carbone, donne un mélange de carbonate et de sulfocarbonate.

Les auteurs ont observé qu'avec l'eau de baryte, du moins, la réaction ne se passe pas tout à fait dans ce sens. A froid, la réaction est lente, il se forme du carbonate, et la dissolution surnageant est d'un beau jaune. Mais si l'on chauffe à 100°, la réaction est très nette et exclusivement, suivant l'équation :



Le sulphydrate de sulfure de baryum se transformant sous l'influence de l'oxygène en hyposulfite et en sulfate, il importe de prendre certaines précautions :

La liqueur sulfocarbonique (solution de  $\text{CS}^2$  dans l'eau, par exemple) est mélangée avec l'eau de baryte dans un tube rempli de gaz inerte, puis, le tube scellé est chauffé à 100° pendant quelques heures. Le poids du précipité recueilli par filtration indique la quantité de sulfure de carbone  $\frac{\text{CO}^3\text{Ba}}{\text{CS}^2} = \frac{197}{76}$ .

En opérant ainsi, on voit qu'un litre d'eau dissout à

|       |              |
|-------|--------------|
| 3°,4  | — 2 grammes, |
| 15°,8 | — 1,81,      |
| 30°,1 | — 1,53,      |
| 41°   | — 1,05.      |

Si on trace la courbe, on voit que le coefficient de solubilité décroît à partir de 30°, pour devenir nul au point d'ébullition de  $\text{CS}^2$ . — La dissolution de sulfure de carbone dans l'eau se comporte comme une dissolution de gaz n'ayant pas d'action chimique sur le dissolvant. P. A.

**Sur les composés carbonés combustibles existant dans l'air atmosphérique ;** par MM. A. MUNTZ et E. AUBIN (2).

On sait depuis longtemps que l'air renferme des hydrocarbures

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 812.

(2) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 871.

## CHIMIE ANALYTIQUE

et en particulier du gaz des marais, dus à la décomposition des matières organiques en l'absence d'oxygène. Dans le gaz d'éclairage et mille autres sources artificielles, on trouve en outre encore la proportion d'hydrocarbures.

Les auteurs ont employé au dosage des gaz carboniques deux méthodes se contrôlant l'une l'autre.

La première consiste à faire passer, dans un tube chauffé, l'air préalablement dépouillé de  $\text{CO}_2$  par la première méthode a pour but d'éliminer l'erreur qui se produirait si la potasse absorbait les gaz carboniques. On fait, au même point et au même moment, deux expériences parallèles : dans l'une, on fait passer l'air par la potasse ; dans l'autre, l'air par l'acide carbonique.

La seconde méthode consiste à faire passer l'air par la potasse, puis par l'acide carbonique, et ensuite sur de la potasse. La première expérience donne le  $\text{CO}_2$  naturellement contenu dans l'air ; la seconde, la somme de l'acide carbonique produit par  $\text{CuO}$  et de l'acide carbonique naturel.

Dans toutes les expériences, l'air était soigneusement filtré pour le débarrasser des poussières.

A Paris, on a obtenu, par la combustion des hydrocarbures, trois à dix volumes de  $\text{CO}_2$  pour un million de volumes d'air.

Dans la plaine de Vincennes, les quantités ont varié de deux à quatre et sept volumes.

On peut donc dire que la quantité d'acide carbonique produit par la combustion des gaz carboniques est cent fois plus petite environ que celle de l'acide carbonique normal de l'air.

En faisant passer des décharges électriques dans de l'air dépouillé de  $\text{CO}_2$ , mais chargé artificiellement de méthane dans les proportions de la nature, on voit l'hydrocarbure disparaître et l'acide carbonique se former. C'est ce qui explique que, grâce à l'électricité atmosphérique, la proportion des hydrocarbures ne peut jamais dépasser une certaine limite.

P. A.

**Sur l'inactivité optique de la cellulose du coton et sur le pouvoir rotatoire du coton-poudre des photographes ; par M. BÉCHAMP (1).**

En réponse au mémoire de M. Levallois (*Bull.*, t. 43, p. 82), l'auteur rappelle qu'il existe une différence notable entre le ligneux et la fécule, cette dernière pouvant être transformée en fécule soluble, colorable par l'iode et d'un pouvoir rotatoire

(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 1027 et 1885 ; t. 100, p. 117, 279, 368 et 456.



élevé; le ligneux soluble du coton, au contraire, n'est pas colorable en bleu par l'iode et a un *pouvoir rotatoire nul*. Cette inactivité est du genre de celle de l'acide tartrique inactif; mais l'action des réactifs peut transformer la substance en corps doués du pouvoir rotatoire, tous dextrogyres.

La pyroxyline elle-même peut être inactive, mais le plus souvent les solutions dévient à droite avec une intensité variable. Cette absence ou cette variabilité du pouvoir rotatoire prouve que ce pouvoir n'appartient pas au coton, et si la dissolution de cellulose dans la liqueur de Schweitzer dévie le plan de polarisation, il y a lieu de chercher si cela est dû à une altération de la substance ou à un pouvoir spécial du dissolvant.

D'abord, les effets optiques de cette dissolution ne sont pas ceux d'un corps optiquement actif, dissous dans un réactif inactif. Des expériences anciennes prouvant, suivant l'auteur, l'inactivité de la cellulose, c'est la liqueur cuprique qui a été essayée d'abord. Or, ce réactif agit vraiment sur la lumière polarisée; tantôt à droite, tantôt à gauche; mais cette action a ceci de particulier qu'il est impossible de constater, en dépassant le point de l'extinction, l'illumination du demi-disque opposé. Il y a là une étude à faire au point de vue physique. M. Levallois lui-même remarque que la rotation n'est pas proportionnelle à la concentration en cellulose, et que des liqueurs plus riches en oxyde de cuivre accusent des déviations croissantes.

Peut-être le coton agit-il, tout inactif qu'il est, en exaltant le pouvoir du dissolvant, comme le fait l'acide borique sur l'acide tartrique?

Pour le vérifier, le coton dissous dans le réactif de Schweitzer en est précipité par l'acide acétique, lavé, séché et pesé. On constate que la matière n'a pas perdu de son poids, puis on la dissout dans l'acide chlorhydrique: la rotation est nulle. Si on précipite par l'eau, on retrouve la cellulose avec toutes ses propriétés.

Un séjour de trois jours dans l'acide chlorhydrique détermine une modification de substance, car une rotation se manifeste et croît avec le temps.

Il est donc prouvé, suivant l'auteur, que la rotation observée par M. Levallois est due à l'activité du dissolvant exaltée par la présence du coton, même inactif.

P.-A.

**Sur le pouvoir rotatoire des solutions de cellulose dans la liqueur de Schweitzer ; par M. LEVALLOIS.**

Répliquant aux observations précédentes de l'auteur fait les objections suivantes: La particularité doit tenir à la construction de l'instrument. — Il serait singulier que la cellulose fit augmenter dans de fortes proportions énormes et *toujours à gauche* la rotation du réactif. — Elle serait toujours elle-même très faible, et tantôt à gauche, tantôt à droite. — L'auteur, du reste, n'a jamais observé cette rotation du réactif. — Ce fait que la rotation varie avec les quantités de cuivre de la liqueur, est analogue à bien d'autres; le pouvoir rotatoire du sucrate de chaux varie avec les quantités de chaux, etc.

P. A.

**CHIMIE ORGANIQUE.**

**Solidification du glycol ; par M. G. BOUCHARDAT (2).**

Du glycol très pur, préparé par le bromure d'éthylène et le carbonate de potassium, a été refroidi dans du chlorure de méthyle traversé par un courant d'air sec. Vers  $-13^{\circ}$ , quelquefois  $-25^{\circ}$  il se forme des cristaux, le thermomètre remonte, et la température se fixe à  $11^{\circ},5$ , point de fusion et de solidification du glycol.

La présence d'eau abaisse considérablement le point de fusion.

P. A.

**Sur le glycol monochlorhydrique ; par M. G. BOUCHARDAT (3).**

La préparation du glycol monochlorhydrique se fait plus facilement en saturant d'acide chlorhydrique le glycol *brut* aqueux : le glycol pur et sec ne dissout pas suffisamment HCl. A la distillation il passe à  $106-107^{\circ}$  un mélange correspondant à peu près à  $2C^2H^5ClO + HCl + 8H^2O$ , qui peut servir pour la plupart des réactions. Ce mélange représente la moitié de la masse totale. A  $128^{\circ}$  passe le glycol monochlorhydrique qui constitue le quart du produit total, enfin distille le glycol qui sert pour une opération ultérieure.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 456.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 452.

(3) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 453.

**Sur une réaction caractéristique des alcools secondaires ;**  
par M. G. CHANCEL (1).

La réaction de l'acide nitrique sur les acétone donne ce que l'auteur appelle des acides *alkylnitreux*.

Les alcools secondaires, donnant naissance à des acétone par oxydation, offrent la même réaction, réaction qui a été vérifiée pour le méthylbutylcarbinol de la mannite, et pour le méthylhexylcarbinol de l'huile de ricin. Elle réussit pour tous les alcools secondaires, sauf pour l'alcool isopropylique.

*Manière d'opérer.* — On attaque 1 centimètre cube d'alcool par l'acide azotique, dans un tube à essai, on verse de l'eau sur le produit, puis de l'éther, et on agite. La couche éthérée laisse un résidu, qui, dissous dans l'alcool et traité par quelques gouttes de potasse alcoolique, donne naissance à des cristaux jaunes, prismatiques.

Dans les mêmes conditions un alcool primaire ne donne rien.

P. A.

**Sur un hydrate de chloroforme ;** par MM. G. CHANCEL  
et F. PARMENTIER (2).

Un mélange de chloroforme et d'eau maintenu à 0° donne naissance à des cristaux se formant à la surface de séparation des deux liquides. Il n'y a aucun avantage à opérer à une température inférieure à 0°; dans ce cas, il ne se forme que de la glace. Ces cristaux, de forme hexagonale, fondent à 1°,6 en se dissociant.

Leur composition est  $\text{CHCl}_3, 18\text{H}_2\text{O}$ .

On facilite beaucoup leur production en agitant le mélange et surtout en y semant un germe.

P. A.

**Sur l'iodacétone ;** par MM. P. DE CLERMONT et P. CHAUTARD (3).

Pour préparer l'iodacétone et éviter que l'acide iodhydrique formé ne réagisse sur le produit, il importe d'observer les précautions suivantes : Dans un ballon de 3 litres on met 200 centimètres cubes d'acétone pure, 100 grammes d'iode et 40 grammes d'acide iodique broyés ensemble. On laisse la réaction se faire, et, au bout de huit jours, on chauffe au réfrigérant ascendant pendant 2 à 3 heures. On ajoute 500 centimètres cubes d'eau et on

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 601.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 27.

(3) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 745.

## CHIMIE ORGANIQUE.

agite. Il se sépare une huile lourde, presque incolore, sur du chlorure de calcium, puis dans le vide à l'ébullition pendant 24 heures.

L'iodacétone  $\text{CH}_3\text{I}-\text{CO}-\text{CH}_3$  est un liquide linéaire rosif. D'abord incolore, elle brunit à la lumière. Elle se décompose.  $D = 2,17$ .

Elle irrite violemment les yeux et les muqueuses.

Elle se dissout dans les solvants organiques ordinaires.

L'iodacétone réduit la liqueur de Fehling et n'est pas précipitée par la potasse concentrée.

Les acides minéraux la transforment en diiodacétone symétrique fondant à  $61^{\circ},5$ . Cette transformation se fait également quand on abandonne l'iodacétone dans le vide pendant une semaine.

P. A.

**Sur l'acide diéthylamido- $\alpha$ -butyrique ; par M. E. DUVILLIER (1).**

Cet acide, préparé à l'aide de l'acide bromo- $\alpha$ -butyrique et de la diéthylamine en solution aqueuse concentrée, et purifié par transformations successives en sels de baryum et de cuivre, est un corps solide, cristallin, très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, très peu dans l'éther. Il est très déliquescent, et fond à  $135^{\circ}$ .

Son sel de cuivre est d'un rouge violacé foncé, très soluble dans l'eau et l'alcool.

L'acide diéthylamido- $\alpha$ -butyrique répond à la composition  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHAz}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{COOH}$ .

P. A.

**Sur l'acide  $\alpha$ -éthylamidopropionique ; par M. E. DUVILLIER (2).**

Cet acide, obtenu en faisant réagir au réfrigérant ascendant l'acide  $\alpha$ -bromopropionique et l'éthylamine, se présente en gros cristaux clinorhombiques renfermant  $1/2\text{H}_2\text{O}$ . Il se dissout dans 2 fois son poids d'eau et 50 fois son poids d'alcool. Il est sublimable. Le chlorhydrate et le chloroplatinate sont très solubles.

P. A.

**Sur la solubilité dans la série oxalique ; par M. L. HENRY (3).**

Dans la série  $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , la solubilité dans l'eau ne varie pas d'une manière continue, mais alternante. Il y

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 860.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1120.

(3) *Comptes rendus*, 1884, t. 99, p. 1157.

a une différence à établir entre les termes renfermant un nombre *pair* d'atomes de carbone, qui sont très peu solubles, et ceux qui renferment un nombre impair, lesquels sont au contraire très solubles.

Dans chacune de ces séries, paire ou impaire, la solubilité décroît quand le poids moléculaire s'élève.

Les dérivés de substitution de l'acide malonique jouissent aussi de sa grande solubilité (acide isosuccinique, etc.).

A ce point de vue, l'acide fumarique, peu soluble, doit être à chaîne longue, et on doit considérer l'acide maléique comme l'acide méthyléno-malonique  $\text{COOH}-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOH}$ .

P. A.

**Sur la fusibilité dans la série oxalique :** par M. L. HENRY (1).

Comme pour la solubilité, les acides de ce groupe, au point de vue de la fusibilité, se partagent en deux groupes : 1° les acides à nombre pair d'atomes de carbone ; 2° les acides à nombre impair. Les premiers ont un point de fusion plus élevé que les seconds. Le point de fusion s'abaisse quand le poids moléculaire augmente.

Ces remarques, ont été déjà faites par M. Baeyer en 1877. L'auteur a repris l'étude de la question en s'adressant aux cinq premiers termes de la série dont la constitution est bien connue.

| Acides.                                        | Poids moléculaire. | Point de fusion. | Différence. |
|------------------------------------------------|--------------------|------------------|-------------|
| Oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$      | 90                 | 211°             | } — 80°     |
| Malonique $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$     | 104                | 132              |             |
| Succinique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$    | 118                | 180              | } — 82°5    |
| Pyrotartrique $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ | 132                | 97,5             |             |
| Adipique $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$   | 146                | 148              |             |

Comme on le voit l'addition de  $\text{CH}_2$  transformant un acide *pair* en un acide impair, abaisse le point de fusion de 80°.

L'addition de  $\text{CH}_2$  transformant un terme impair en un terme pair élève le point de fusion de 45°.

Il s'ensuit que dans chacune des deux séries parallèles, les termes différant entre eux de  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ , voient leurs points de fusion différer d'un même nombre de degrés, 32° environ : dans l'une et l'autre série la fusibilité suit la même marche.

Des relations analogues se remarquent entre les éthers et les amides.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 60.

## CHIMIE ORGANIQUE.

### Sur les dérivés haloïdes de substitution de l'acide par M. L. HENRY (1).

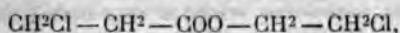
*Acide  $\beta$ -chloropropionique*  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$   
lamelles, minces, assez hygroscopiques. Fond à  $37^\circ$   
 $203-205^\circ$  avec décomposition partielle.

*Chlorure de propionyle  $\beta$ -chloré*  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COCl}$ , —  
tient par l'action de  $\text{PhCl}_3$  sur le corps précédent — qu  
d'une odeur suffocante, d'une densité 1,3307, bouilla —  
réagissant fortement sur l'eau, l'alcool, l'ammoniaque,  
 $\text{COCl}$ .

*L'éther éthylique* bout à  $162-3^\circ$ . —  $D=1,1160$ . Il fait difficile-  
ment la double décomposition avec  $\text{NaI}$ . C'est le contraire pour  
son isomère le chloroacétate de propyle qui lui est identique  
physiquement.

*L'éther méthylique* bout à  $155-157^\circ$ .

*Propionate d'éthyle bichloré biprimaire*



obtenu à l'aide du glycol monochlorhydrique ; c'est un liquide peu  
odorant, bouillant à  $210-215^\circ$ . —  $D=1,282$ .

*Le chlorure de propionyle chloré  $\alpha$*  :  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{COCl}$  bout  
à  $109-110^\circ$ . —  $D=1,2394$ .

*Propionate de méthyle  $\beta$ -iodé*  $\text{CH}_2\text{I}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ . — Bout  
à  $188^\circ$ . —  $D=1,8108$ .

*L'éther éthylique* bout à  $198^\circ-200^\circ$ . —  $D=1,707$ .

Tous deux sont des liquides incolores, n'excitant pas le lar-  
moisement.

*L'iodo-acétate de propyle primaire*  $\text{CH}_2\text{I}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7$  bout  
à  $198^\circ$  comme son isomère. —  $D=1,6794$ . Ce corps excite le lar-  
moisement.

*L'iodopropionamide*  $\text{CH}_2\text{I}-\text{CH}_2-\text{COAzH}_2$  est en cristaux  
jaunes, solubles dans l'eau, fondant à  $100-101^\circ$ .

*L'iodacétamide* fond à  $157^\circ$ .

P. A.

### Sur les nitriles pyrotartrique et succinique normaux : par M. Louis HENRY (2).

Le nitrile pyrotartrique  $\text{CAz}-(\text{CH}_2)_3-\text{CAz}$ , quoique ayant servi  
à la préparation de l'acide pyrotartrique normal, n'a pas encore  
été étudié. Ce corps se prépare en traitant le bromure de triméthyl-

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 114.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 742.

lène par le cyanure de potassium préparé à l'aide de l'acide cyanhydrique. Après huit heures de chauffe à 100°, on filtre et on distille l'alcool jusqu'à 160°. On retire les dernières portions de KBr et on continue la distillation. Le rendement est de 80 0/0.

Le nitrile pyrotartrique est un liquide un peu épais, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insoluble dans l'éther et CS<sub>2</sub>; D = 0,9961. Incongelable, il bout à 274°.

Son isomère, le cyanure de propylène CAz—CH(CH<sup>3</sup>)—CH<sup>2</sup>CAz, fond à 12° et bout à 252°.

Le nitrile succinique s'obtient d'une manière analogue, et le rendement est de 82 0/0, si on emploie le cyanure de potassium obtenu à l'aide de l'acide cyanhydrique. Ce nitrile fond à 51–52° et bout à 265–267°.

La comparaison de ces points de fusion et d'ébullition amène à conclure que, comme tous les autres dérivés de la série oxalique, les cyanures se partagent en deux séries, la série *paire* étant la moins fusible.

P. A.

#### Sur les amides du groupe oxale-adipique;

par M. Louis HENRY (1).

Comme les acides et les nitriles, les amides du groupe oxalique se partagent en deux groupes au point de vue de la fusibilité, la série *paire* étant bien moins fusible et moins soluble que la série *impaire*.

On ne connaissait que les trois premiers termes; l'amide pyrotartrique et l'amide adipique ont été préparées pour la première fois.

Les amides se préparent le plus facilement en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther *méthylique*.

*Amide oxalique* en C<sup>2</sup>. — Infusible. Soluble dans 2,700 parties d'eau.

*Amide malonique* en C<sup>3</sup>. — Fusible à 168–170°. Soluble dans 12 parties d'eau.

*Amide succinique* en C<sup>4</sup>. — Fusible à 242°. Soluble dans 160 parties d'eau.

*Amide pyrotartrique* en C<sup>5</sup>. — Fusible à 175°. Soluble dans 14 parties d'eau.

*Amide adipique* en C<sup>6</sup>. — Fusible à 220°. Soluble dans 227 parties d'eau.

Les amides de la série *paire* cristallisent en poudre ou en ai-

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 945.

guilles microscopiques; celles de la série impaire donnent des cristaux de grande dimension.

*Amides biméthylques symétriques*  $(CH^3)^2-(COAzHCH^3)^2$ .

La réaction de la méthylamine sur les éthers éthyliques, qui donne naissance à ces amides, est beaucoup plus rapide que celle de l'ammoniaque elle-même.

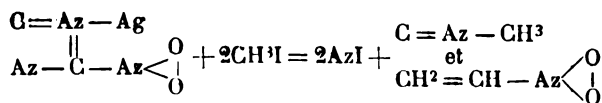
Ces corps se partagent en deux groupes, la série paire étant toujours la moins fusible et la moins soluble. D'une façon absolue, ils sont plus fusibles et plus solubles que les amides correspondantes.

|                 | Point de fusion.        |                  | Point de fusion.       |
|-----------------|-------------------------|------------------|------------------------|
| Dérivé oxalique | C <sup>2</sup> 209-210° | Dérivé malonique | C <sup>3</sup> 123-125 |
| — succinique    | C <sup>4</sup> 175      | — pyrotartrique  | C <sup>5</sup> 113-115 |
| — adipique      | C <sup>6</sup> 151-153  |                  |                        |

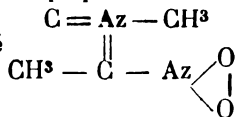
P. A.

**De l'action des iodures alcooliques primaires sur le fulminate d'argent; par M. G. CALMELS (1).**

L'iodure de méthyle chauffé avec le fulminate d'argent à 50°, en tubes scellés, donne un mélange de méthylcarbylamine et de nitréthylène, réaction que l'auteur explique ainsi :



Il suppose que les deux derniers corps proviennent de la scission du nitréthane méthylcarbазilé



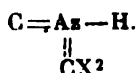
Pour isoler ce corps, il a fait tomber dans un ballon à fond plat, disposé sur de la ouate, 50 grammes de fulminate, puis 100 grammes d'iodure de méthyle additionné de 50 grammes d'éther.

La réaction se déclare et dure quatre à cinq jours. Il se dégage une odeur de chloropicrine, puis de carbylamine. C'est à ce moment qu'on interrompt la réaction. Mais l'auteur n'est point parvenu à isoler le corps intermédiaire; quoi qu'il en soit, il a

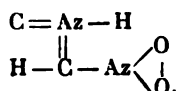
(1) *Comptes rendus*, 1884, t. 98, p. 794.



l'existence de la fonction *carbazile* représentée par la formule



Pour lui, l'acide fulminique serait le nitrométhane carbazilé



P. A.

De la vincétoxine ; par M. Ch. TANRET (1).

De la racine d'Asclépias (*vincetoxicum*, *dompte-venin*) l'auteur a retiré un glucoside  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6$  qu'il nomme la vincétoxine. On l'y trouve sous deux formes, soluble ou insoluble dans l'eau, mais les réactions principales sont les mêmes.

La vincétoxine est une poudre jaunâtre, sucrée et amère, amorphe, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insoluble dans l'éther. Le sel marin la précipite de sa solution aqueuse; c'est sur cette réaction qu'est fondée sa préparation. Elle se décompose à  $130^\circ$  et a un pouvoir rotatoire  $\alpha_D = -50^\circ$ . La solution aqueuse se trouble par la chaleur. La vincétoxine insoluble se dissout dans la solution de la variété soluble; elle fond à  $59^\circ$ .

La vincétoxine, dédoublée par les acides, donne un glucose incristallisable, inactif et non fermentescible.

L'iodomercurate de potassium et l'iode de potassium ioduré la précipitent en présence d'un acide minéral. Enfin, comme dernière réaction caractéristique, bien que soluble dans l'eau et dans le chloroforme, elle est insoluble dans l'eau chloroformée.

P. A.

Sur un nouvel hydrate de charbon, la lactosine ;  
par M. Arthur MEYER (2).

Le corps que décrit l'auteur sous le nom de lactosine se rapproche de la dextrine par ses propriétés physiques, mais fournit par sa transformation, non de la dextrose mais de la lactose, en même temps qu'un nouveau sucre, difficilement cristallisable. La lactosine paraît être contenue dans toutes les caryophyllées, notamment dans le *silène vulgaire*, ou elle est surtout abondante

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 277.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 685.

en automne. La racine de cette plante fournit environ 30 0/0 d'un suc qu'on débarrasse des matières protéiques par l'addition de son volume d'alcool fort. Après 12 heures, on filtre et l'on ajoute de nouveau au liquide filtré trois volumes d'alcool. Après 24 heures, on recueille le précipité sur un filtre, on le dissout dans une petite quantité d'eau et on le précipite de nouveau par l'alcool. La lactosine brute renferme environ 2 0/0 de cendres et un peu de saponine. Pour la purifier, on traite sa solution aqueuse par le sous-acétate de plomb, qui précipite les matières étrangères, puis on ajoute à la solution filtrée une quantité suffisante d'ammoniaque et de l'acétate de plomb. On lave à l'eau ce dernier précipité plombique, qui est une combinaison de la lactosine, puis on le décompose par  $H^2S$ ; on précipite enfin la liqueur concentrée par l'alcool.

La lactosine ainsi obtenue est amorphe; son pouvoir rotatoire est  $(\alpha)_D = 168^\circ$ ; mais ce pouvoir augmente lorsqu'on le fait bouillir avec de l'alcool à 80 centièmes; il peut atteindre  $+190^\circ$ . Si l'on prolonge l'ébullition pendant 3 jours, la lactosine se convertit en petits cristaux brillants (1 partie de lactosine se dissout dans 350 parties d'alcool à 80 centièmes). Ces cristaux sont solubles dans une petite quantité d'eau; la solution abandonne par l'évaporation une masse vitreuse qui devient opaque et friable lorsqu'on l'expose sur l'acide sulfurique. La solution est précipitée par l'ammoniaque et l'acétate de plomb, mais non par l'acétate seul ou le sous-acétate. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling par une courte ébullition; très étendue pourtant, elle produit, par une ébullition prolongée, une faible réduction (exprimée par 1,5, le pouvoir réducteur de la dextrine étant 100).

Une solution de lactosine dans l'alcool à 50 centièmes est précipitée par le sous-acétate de plomb et par la chaux. On obtient un précipité potassique ou sodique lorsqu'on étend une solution aqueuse de lactosine avec une quantité d'alcool telle qu'il se produise un commencement de précipitation, puis une solution de potasse ou de soude dans de l'alcool ayant la force de la solution aqueuse rendue alcoolique.

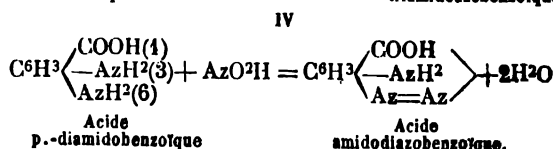
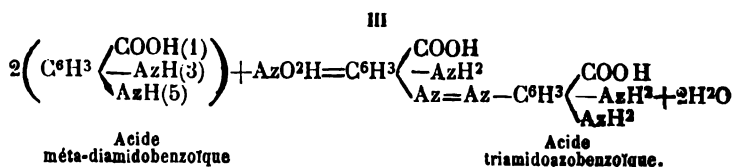
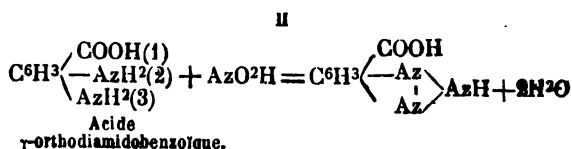
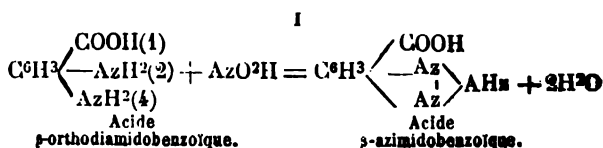
Les cristaux de lactosine ont pour composition  $C^{36}H^{62}O^{31} + H^2O$ . L'eau est éliminée à  $100^\circ$ . Le pouvoir rotatoire spécifique de la lactosine anhydre est  $(\alpha)_D + 211^\circ,7$ ; il est peu influencé par la température. Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et bouillant, il se produit une interversion qui abaisse le pouvoir

rotatoire à  $+48^{\circ},9$ . L'un des produits de l'interversion est identique avec la lactose du sucre de lait; purifié, il a un pouvoir rotatoire égal à  $+81^{\circ},2$ , celui de la lactose est  $+80^{\circ},1$ , le pouvoir réducteur est le même, ainsi que le point de fusion. Cette lactose forme environ la moitié des produits de l'interversion. L'autre moitié renferme un sucre incristallisable dont le pouvoir rotatoire, très faible, est égal à  $+17^{\circ}$ . On voit que le pouvoir  $+48^{\circ},9$  du produit interverti total ne s'éloigne pas notablement de la moyenne des produits isolés; on peut donc admettre que 1 molécule de lactosine se dédouble en 1 molécule de lactose et 1 molécule de sucre incristallisable.

ED. W.

**Nouvelles recherches sur les dérivés diazoïques;**  
par M. P. GRIESS (4).

En faisant agir l'acide nitreux sur les acides diamido-benzoïques, on obtient des corps très différents suivant la nature de l'acide employé. Les équations suivantes résument les réactions qui ont lieu avec les divers isomères connus :



C'est l'étude de cette dernière réaction qui forme l'objet du présent mémoire.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 608.

## CHIMIE ORGANIQUE.

On traite l'acide p.-diamidobenzoïque par une qu chlorhydrique étendue et bouillante insuffisante pour tout ; on filtre, on refroidit et on ajoute un léger exc de sodium, de manière à sentir nettement l'odeur de tréux. Au bout de peu de temps, le liquide se prend en un formé de fines aiguilles jaunes. On filtre, on exprime et on les purifie par cristallisation dans une petite quantité d bouillante. Le corps obtenu est soluble dans l'eau, peu solu dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La dissolution aqueu décompose par l'ébullition. Le produit sec déflagre lorsqu'on chauffe. Il n'est pas doué de propriétés acides ; en revanche, au des acides minéraux énergiques, il joue le rôle d'une base faible. Le chlorhydrate  $(C_6H_4Az^2O)_2HCl$  cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu en lamelles hexagonales presque incolores. Le chloroplatinate est jaune et peu soluble dans l'eau.

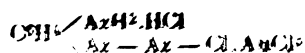
Le chloraurate est d'une couleur jaune foncé ; il est insoluble dans l'eau.

Le brome transforme l'acide p.-amido-diazobenzoïque en un corps jaune cristallin, qui est probablement constitué par un perbromure.

Ce qui caractérise ce corps comme dérivé diazoïque, c'est la facilité avec laquelle il se combine aux amines et aux phénols aromatiques pour donner des matières azoïques.

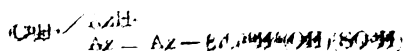
Les trois phénylène-diamines se comportent envers l'acide nitreux d'une manière analogue aux acides diamidobenzoïques.

La p.-phénylène-diamine se transforme en amido-diazobenzine, corps instable, dont on peut pourtant facilement isoler le chloraurate



qui est tout à fait insoluble dans l'eau.

L'amidodiazobenzine peut donner des matières colorantes en se combinant aux phénols. On obtient les mêmes produits en faisant agir la p.-diazobenzine sur les phénols et en réduisant par le sulfure d'ammonium les matières colorantes ainsi formées. On peut arriver aussi à un corps de la formule



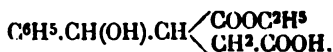
qui, transformé en corps diazoïque peut se combi

deuxième molécule de naphтол bi-sulfoné en donnant le corps  $C^6H^4[Az=Az.\beta.C^{10}H(SO^3H)^2]^2$  qui constitue une matière colorante bleue très instable. Le même corps a été préparé récemment d'une manière différente par Nietzki. G. DE B.

**Sur la constitution de l'acide phényl-paraconique ;**

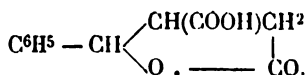
par M. H. ERDMANN (1).

L'auteur a étudié les réactions du phénylparaconate d'éthyle. Ce corps se prépare en faisant passer de l'acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'acide phénylparaconique. On obtient une huile qui distille sans décomposition au-dessous de  $360^\circ$ . Ce corps, chauffé à reflux avec de l'ammoniaque étendue, entre en dissolution. Par addition de sulfate de cuivre à la liqueur débarrassée de l'excès d'ammoniaque, on obtient un précipité constitué par le sel basique de l'éther acide de l'acide phénylitalmique qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide libre



Tandis que l'acide phénylparaconique se décompose à  $150^\circ$  en dégageant de l'acide carbonique, son éther résiste à une température de plus de  $360^\circ$ .

La formation d'acide carbonique a donc lieu aux dépens du carboxyle et non du noyau lactonique, ce qui démontre l'exactitude des idées émises par Fittig et Jayne d'après lesquels la formule de l'acide phénylparaconique est



G. DE B.

**Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres ;**

par M. Em. FISCHER (2).

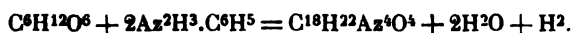
La phénylhydrazine paraît se combiner à toutes les matières sucrées réductrices de la liqueur cupro-alcaline. Les combinaisons produites sont peu solubles dans l'eau. Elles se produisent à  $100^\circ$  en solutions aqueuses, avec l'emploi du chlorhydrate de phénylhydrazine additionné d'acétate de sodium.

*Dextrose.* — Si l'on chauffe au bain-marie 1 partie de dextrose

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 415.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 579.

avec 2 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 parties d'acétate de sodium et 20 parties d'eau, il se sépare de fines aiguilles jaunes et, après 1 1/2 heure, le poids du précipité est égal aux 90 centièmes de la dextrose. On obtient la même combinaison avec le glucose du commerce ou avec le sucre interverti. Elle est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. Elle fond à 204-205° en un liquide rouge foncé; chauffée plus fort, elle se décompose totalement. Elle a pour composition  $C^{18}H^{22}Az^4O^4$ . Sa formation peut se représenter par l'équation empirique :



Néanmoins, il n'y a pas d'hydrogène mis en liberté et la réaction doit être beaucoup plus complexe. Quant à la constitution de ce genre de combinaison, que l'auteur nomme *phénylglucosazone*, elle est encore difficile à préjuger.

La phénylglucosazone est indifférente à l'égard des alcalis. Elle réduit énergiquement les solutions alcalines de cuivre. Elle se dissout avec une couleur rouge dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés. Le chlorure stannoux la dissout avec une couleur rouge, mais en la décomposant lentement avec formation de composés basiques.

La réaction ci-dessus peut servir à la caractérisation du glucose, car elle donne naissance à un précipité dans une solution de 0gr,1 de dextrose dans 50 centimètres cubes d'eau; elle pourra sans doute être utilisée pour la recherche de glucose dans l'eau.

La *lévulose* donne, et cela plus rapidement, un produit de même composition et de même point de fusion. Avec la galactose, on obtient un produit cristallisé, de même composition, mais fusible à 182°.

*Sorbine*. — Elle donne naissance à 100° à une huile orangée qui cristallise par le refroidissement. Le produit est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant d'où l'addition d'eau le sépare en fines aiguilles jaunes, fusibles à 164°.

L'*inosite*, non réducteur et non fermentescible, ne donne pas de combinaison semblable. Le *sucré de canne* n'en fournit que très lentement, en subissant d'abord l'intervention.

Le *sucré de lait* donne, sans intervention, la *phényle-lactosazone*  $C^{24}H^{32}Az^4O^6$ , fusible à 200° en se décomposant, qui reste

beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que les précédentes et qui cristallise en fines aiguilles jaunes.

La *maltose* se comporte comme la lactose; la *phénylmalto-sazone*  $C^{14}H^{12}Az^4O^6$  cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunes, qui fondent à 190-191°.

La *tréhalose* ne se combine pas à la phénylhydrazine.

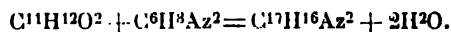
ED. W.

**Sur les dérivés de l'acétophénone-acéto-acétate d'éthyle ;**  
par M. C. PAAL (1).

L'auteur a déjà annoncé (voy. t. 47, 1884, p. 541) qu'en saponifiant l'acétophénone-acéto-acétate d'éthyle par la potasse étendue et froide, on obtenait une diacétone  $C^{11}H^{12}O^2$ , l'acétophénonacétone, et que, par l'action de la potasse alcoolique, il se produisait un acide  $C^{12}H^{10}O^3$ . Il donne dans le présent mémoire quelques détails sur ces deux corps.

L'acétophénonacétone diffère d'un corps ayant la même composition centésimale, obtenu par Weltner (voy. *Berichte*, t. 17, p. 66), en ce qu'elle n'est pas distillable dans un courant de vapeur d'eau et se transforme en résine lorsqu'on la traite par l'amalgame de sodium. Elle ne donne pas de réaction colorée avec le chlorure ferrique et ne se combine pas avec le disulfite de sodium.

Lorsqu'on mélange la diacétone avec un excès de phénylhydrazine, il se produit une vive réaction, qu'on termine en chauffant légèrement; le produit de la réaction se prend en masse. L'alcool enlève une résine brune, et il reste une masse qui cristallise dans l'alcool bouillant ou la benzine, qui la dissout mieux, en lamelles jaunes, brillantes, fusibles à 154-155°, répondant à la formule  $C^{17}H^{16}Az^2$ . La réaction se passe suivant la formule :



Le nouveau corps est décomposé lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu, et fournit de faibles quantités d'un corps qui cristallise dans l'éther en aiguilles.

Les déshydratants enlèvent facilement à l'acétophénonacétone une molécule d'eau. Le meilleur procédé consiste à chauffer la diacétone avec son poids d'anhydride acétique au bain-marie pendant plusieurs heures et à abandonner ensuite les deux corps à la température ordinaire. On traite ensuite par un excès de soude

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 813.

et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il se présente une substance cristalline insoluble dans l'eau et les alcalis, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone. Par cristallisation lente dans l'alcool, on obtient de longues aiguilles, fusibles à 41-42°, distillant sans décomposition à 235-240°, douées d'une légère odeur de phénol, répondant à la formule  $C^{11}H^{10}O$ . Ce corps, en solution dans le sulfure de carbone, fixe le brome avec dégagement d'acide bromhydrique. L'oxydation au moyen de l'acide chromique fournit de l'acide benzoïque. L'action, en tubes scellés, de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe fournit un hydrocarbure bouillant à 210-220°.

Outre ce corps, il s'en produit, dans l'action de l'anhydride acétique sur la diacétone, un autre, qui distille plus tard avec la vapeur d'eau et qu'on peut facilement séparer en profitant de ce qu'il est peu soluble dans le sulfure de carbone. Dans l'alcool, où il est très soluble, il cristallise en fines aiguilles blanches efflorescentes, fusibles à 82-83°; lorsqu'on les a débarrassées de leur eau de cristallisation, à 85°. Ce corps est isomérique avec le précédent. Il fixe le brome sans dégagement d'acide bromhydrique. Il se combine avec la phénylhydrazine en donnant le corps  $C^{17}H^{16}Az^2$  décrit plus haut.

L'action de la potasse alcoolique sur l'acétophénone-acéto-acétate d'éthyle fournit un acide  $C^{12}H^{10}O^3$ , très soluble dans l'alcool chaud, l'éther, l'acide acétique, la benzine, peu soluble dans le sulfure de carbone, qui cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles, fondant à 115-120° lorsqu'elles ont perdu leur eau de cristallisation. Dans la benzine, il se dépose par l'addition d'éther de pétrole en gros cristaux fusibles à 113-114°.

L'oxydation de cet acide au moyen du permanganate de potassium fournit des acides benzoïque, acétique et carbonique. La réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore amorphe fournit un hydrocarbure bouillant à 220°, qui semble répondre à la formule  $C^{11}H^{14}$ .

L'acide en solution acétique fixe du brome; le chlorure d'acétyle le laisse inaltéré. Il se combine à l'hydroxylamine en donnant un acide isonitrosé fusible à 152°. L'action de l'acide chlorhydrique fournit un acide fusible à 179-180°.

L'auteur décrit les sels de potassium, ammonium, calcium, baryum, strontium, et l'éther éthylique.

A. FB.



**Sur l'acide méthylpropylacétique ; par MM. C. LIEBERMANN  
et S. KLEEMANN (1).**

Les auteurs ont préparé, en partant de l'éther acéto-acétique, l'acide caproïque, déjà obtenu par MM. Liebermann et Scheibler, en réduisant la saccharine (t. 41, p. 589), et ont montré son identité avec l'acide méthylpropylacétique de Saytzeff.

L'éther acéto-acétique est transformé en éther méthylacéto-acétique, et celui-ci, après purification, est chauffé pendant six heures avec de l'iodure de propyle normal et de l'éthylate de sodium. La majeure partie de l'alcool est chassée par distillation et le résidu versé dans l'eau. Il se sépare une huile qu'on sèche sur le sulfate de sodium et dont la majeure partie passe à la distillation à 210-216°. L'éther *méthylpropylacéto-acétique*  $C^{10}H^{18}O^3$  qu'on en retire est un liquide incolore, bouillant à 214°, ayant à 15° une densité de 0,9585.

On saponifie cet éther en le chauffant pendant quatre heures avec de la potasse alcoolique (10 parties d'éther, 20 parties de potasse, 3 parties d'eau, 3 parties d'alcool). On lave le produit de la réaction à l'éther et on neutralise par l'acide sulfurique. L'acide méthylpropylacétique surnage à l'état d'huile brune; une portion reste en solution : on l'obtient par un épuisement à l'éther et, à la distillation, cet acide passe à 193-194°. Il répond à la formule  $C^6H^{12}O^2$ ; sa densité à 15° est 0,9286. Il n'a pas d'action sur la lumière polarisée; il en est de même du caprolactone dérivé de la saccharine.

*Méthylpropylacétate d'argent*  $C^6H^{11}O^2Ag$ . — Une solution ammoniacale de l'acide, additionnée de nitrate d'argent et abandonnée en présence d'acide sulfurique, laisse déposer le sel d'argent en aiguilles blanches brillantes.

*Méthylpropylacétate de plomb*. — Ce sel est très difficile à obtenir à l'état cristallin; il fond à 43°. On l'obtient généralement à l'état d'huile lourde en chauffant l'acide avec du carbonate de plomb, épuisant la masse par l'alcool et traitant la solution par l'eau.

Le sel de zinc fond à 72°; le sel de calcium contient  $2\frac{1}{2} H^2O$  de cristallisation.

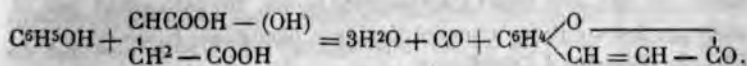
Tous les sels ont des propriétés identiques à celles décrites par Saytzeff (*Liebigs Annalen*, t. 193, p. 354).

A. FB.

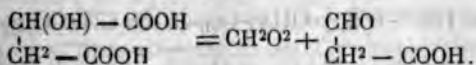
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 918.

**Sur un nouveau mode de formation des coumarines. Synthèse de la daphnéine, par M. H. DE PECHMANN (1).**

Si l'on fait agir l'acide sulfurique, le chlorure de zinc ou tout autre déshydratant sur le mélange d'un phénol avec l'acide malique, à une température élevée, il se forme une coumarine avec séparation d'eau et d'oxyde de carbone, suivant la réaction :



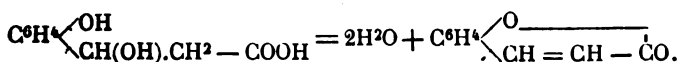
La réaction se passe en trois phases. Dans la première, l'acide malique se transforme en acide formique et en une aldéhyde hypothétique de l'acide malonique :



Cette réaction serait analogue à celle qui se produit dans l'action des acides étendus sur l'acide lactique, lequel se dédouble en aldéhyde ordinaire et acide formique, ce dernier se décomposant en eau et oxyde de carbone.

En second lieu, l'aldéhyde de l'acide malonique s'unit au phénol, prenant la position ortho par rapport à l'oxyhydre, pour donner de l'acide oxyphényllactique.

Ce dernier acide perd enfin 2 molécules d'eau en fournissant la coumarine :



L'auteur a utilisé cette réaction pour la synthèse de plusieurs coumarines.

**Ombelliférone**  $\text{C}^6\text{H}^3 - \text{OH}_{(1)} - \text{O}_{(3)} - (\text{CH}=\text{CH}-\text{CO})_{(4)} = \text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3$ . —

Un mélange intime (molécule à molécule) de résorcine et d'acide malique est arrosé du double de son poids d'acide sulfurique concentré. On chauffe rapidement jusqu'à formation d'écume, et on laisse la réaction se terminer d'elle-même. On verse le tout dans cinq fois son poids d'eau glacée, et on fait dissoudre dans l'eau chaude la masse cristalline rougeâtre qui se dépose, après avoir été décolorée au noir animal. Par une cristallisation dans l'alcool étendu, on obtient des aiguilles presque incolores, fusibles à 225°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 929.

assez solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool.

La solution dans l'acide sulfurique concentré présente une fluorescence bleue; en chauffant, il se produit une odeur de coumarine.

Les alcalis dissolvent facilement l'ombelliférone; les solutions étendues ont une belle fluorescence bleue, disparaissant par la chaleur: les solutions concentrées sont orangées. Elles réduisent les sels d'argent à l'ébullition.

Par l'action de l'anhydride acétique, il se produit une combinaison acétylée, cristallisant dans l'alcool étendu en aiguilles incolores, fusibles à 140°.

*Daphnéline*  $C^6H^2-OH_{(1)}-OH_{(2)}-O_{(3)}-(CH=CH-CO_{(4)})=C^6H^6O^4$ .

— La daphnéline de synthèse est identique à la daphnéline naturelle. Elle se produit par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de pyrogallol et d'acide malique, suivant la réaction déjà indiquée. Le produit obtenu est purifié par cristallisation dans l'acide acétique étendu, puis dans l'eau bouillante ou l'alcool étendu. Il se présente alors à l'état d'aiguilles ou de prismes jaunâtres, fusibles à 255-256°.

Lorsqu'on chauffe la daphnéline, il se produit une odeur agréable de coumarine. Elle est peu soluble dans l'éther, presque insoluble dans le chloroforme, la benzine ou le sulfure de carbone.

Les alcalis ou les carbonates alcalins la dissolvent avec une coloration orangée; la solution se décompose à la longue ou lorsqu'on la fait bouillir. Les réactions sont d'ailleurs celles de la daphnéline naturelle.

L'action de l'anhydride acétique sur la daphnéline remplace l'hydrogène des deux oxhydriles par le groupe acétyle, en donnant la *diacétyldaphnéline*  $C^6H^4O^4(C^2H^3O)^2$ . Ce corps est insoluble dans l'eau; il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles incolores, fusibles à 128-129°; la soude étendue le saponifie en donnant lieu à une coloration orangée.

La *dibenzoyldaphnéline*  $C^6H^4O^4(C^7H^5O)^2$ , préparée par l'action du chlorure de benzoyle sur la daphnéline, cristallise en groupes de fines aiguilles, fusibles à 152°. Elle est insoluble dans l'eau et l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'acide acétique et la benzine.

A. FB.

**Contribution à l'étude de l'aldéhyde ortho-amidobenzoïque :**  
par MM. P. FRIEDLANDER et C.-F. GOHRING (1).

L'auteur complète dans le présent mémoire une étude de l'aldéhyde ortho-amidobenzoïque déjà commencée par lui (t. 39, p. 237). Pour préparer ce corps, on chauffe au bain-marie à 90-100°, 3 grammes d'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec 50 grammes de sulfate ferreux et un excès d'ammoniaque. On distille le produit obtenu dans un courant de vapeur d'eau, et on arrête la distillation lorsque les gouttes qui passent ne sont plus colorées en jaune. Le liquide refroidi à 0° laisse déposer environ 30 0/0 de l'aldéhyde ortho-amidobenzoïque en lamelles brillantes; le reste est extrait par l'éther, après addition de sel marin.

Les propriétés de cet aldéhyde et de son dérivé acétylé ont déjà été décrites (*loc. cit.*). Un excès d'acide chlorhydrique concentré dissout l'aldéhyde à froid, avec formation d'un liquide rougeâtre qui semble contenir le chlorhydrate  $C^7H^7AzO.HCl$ . Un excès d'ammoniaque sépare l'aldéhyde inaltéré; l'addition de chlorure de platine détermine la formation de chloroplatinate  $(C^7H^7AzOHCl)^2PtCl_4$ , qui cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu en beaux prismes jaunes, et qui est décomposé par l'eau, avec formation d'une poudre jaune amorphe.

Lorsqu'on essaye d'obtenir le chlorhydrate en abandonnant la solution chlorhydrique de l'aldéhyde dans le vide, on obtient un sirop rouge foncé qui laisse, au bout de quelque temps, déposer de gros prismes rouge brique. C'est le chlorhydrate d'un produit de condensation, dont la teneur en chlore conduit à la formule  $C^{14}H^{12}Az^2O.HCl$ , et qui est décomposé par l'eau.

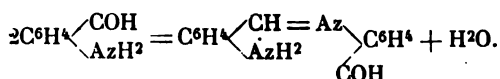
Pour obtenir la base de ce sel, on traite une solution aqueuse, concentrée et froide, d'aldéhyde ortho-amidobenzoïque par l'acide sulfurique étendu; la solution se trouble et laisse déposer des flocons jaunes amorphes, qu'on lave au carbonate de sodium étendu, et à l'eau; en traitant avec précaution le produit par le chloroforme et l'alcool, on obtient des lamelles presque incolores, qui fondent à 188-189° lorsqu'on les chauffe brusquement, se décomposent avec formation d'une résine amorphe lorsqu'on les chauffe lentement, et répondent à la formule  $C^{14}H^{12}Az^2O$ .

Cette combinaison est douée de propriétés basiques faibles; elle est soluble dans les acides, et précipitable de ces solutions

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 456.

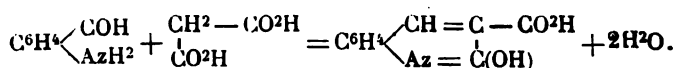
par l'eau. Elle est inodore et ne peut être distillée dans un courant de vapeur d'eau. L'acide chlorhydrique concentré à froid, ou étendu à chaud, la dissout en régénérant l'amido-aldéhyde. Le chloroplatinate  $(C^{14}H^{12}Az^2OHCl)^3PtCl^4$  peut être obtenu en ajoutant à une solution aqueuse de l'amido-aldéhyde une petite quantité d'acide chlorhydrique, puis du chlorure de platine, quand la liqueur est devenue d'un rouge intense.

Ce fait de la condensation de l'aldéhyde ortho-amidobenzoïque sous l'influence des acides minéraux étendus se produit encore plus facilement pour la combinaison méta. L'auteur exprime cette condensation par l'équation :



Lorsqu'on chauffe à 120° un mélange d'aldéhyde ortho-amidobenzoïque avec un léger excès d'acide malonique, la masse d'abord rouge foncé devient jaune clair, et se prend en cristaux qu'on dissout dans le carbonate de sodium chaud, et qu'on purifie, après précipitation, en les faisant cristalliser dans l'alcool. Ce produit répond à la formule  $C^{10}H^7AzO^3$  de l'acide  $\beta$ -carbostryrile-carbonique; il n'est guère soluble que dans l'acide acétique bouillant et l'alcool, qui le laisse déposer en belles aiguilles, fusibles à 320°.

L'auteur a préparé les sels de baryum, de cuivre, d'argent; ce dernier, chauffé dans un courant d'acide carbonique, fournit un sublimé de carbostryrile. La réaction qui donne naissance à cet acide est la suivante :



Cet acide, qu'on peut regarder comme un acide salicylique de la quinoléine, se colore par le chlorure ferrique en rouge brun. Il est isomérique avec l'acide oxycinchonique ( $\gamma$ -carbostryrile-carbonique) de Königs; comme cet acide, il est transformé par le pentachlorure de phosphore, à 140°, en acide  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -quinoléine-carbonique, qui fond à 200°, en se décomposant en acide carbonique et chloroquinoléine.

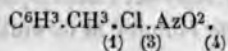
Le chlore y est remplaçable par le groupe oxéthyle, par une ébullition prolongée avec la potasse alcoolique. On obtient ainsi l'acide  $\alpha$ -oxéthyl- $\beta$ -quinoléine-carbonique, acide faible, fusible

à 133°. Lorsqu'on le chauffe rapidement, il se décompose en acide carbonique et éthylcarbostyrile; lorsqu'on le chauffe lentement à 180-200°, il donne un produit fondant très haut, qui ne se dissout pas dans la soude, mais est transformé, par une ébullition prolongée, en acide carbostyrile-carbonique. A. FB.

**Sur le chloronitrotoluène de Wachendorff;**

par M. E. LELLMANN (1).

Par l'action du pentachlorure d'antimoine sur le paranitrotoluène, Wachendorff (*Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXXXV, p. 273) a obtenu un chloronitrotoluène auquel il attribue la formule



L'oxydation de ce corps fournit, en effet, un acide chloronitrobenzoïque identique, par son point de fusion, avec celui que Hübner obtint en nitrant l'acide métachlorobenzoïque. L'auteur montre que cette identité n'existe pas et qu'il faut attribuer au nouveau corps la formule  $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{Cl}.\text{AzO}^2$ .

Le produit brut obtenu en chlorant le paranitrotoluène est lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau, et purifié par cristallisation dans l'alcool. Le corps pur fond à 65°,5. L'auteur a réduit le chloronitrotoluène par l'étain et l'acide chlorhydrique; il a obtenu en même temps le chlorhydrate et le sulfate de la chlorotoluidine correspondante, par suite de la présence d'une petite proportion d'acide sulfurique dans l'acide chlorhydrique employé. Ces deux sels sont facilement séparables par suite de la faible solubilité du sulfate et de la grande solubilité du chlorhydrate dans l'eau.

Le sulfate,  $(\text{C}^6\text{H}^3.\text{Cl}.\text{AzH}^2)^2\text{H}^2\text{SO}^4$ , cristallise en petites lamelles incolores.

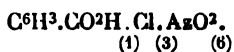
Le chlorhydrate,  $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{Cl}.\text{AzH}^2.\text{HCl}$ , cristallise en aiguilles presque incolores et très longues (jusqu'à 25 centimètres).

La chlorotoluidine, séparée de son chlorhydrate par le carbonate de sodium, se présente à l'état d'une huile rougeâtre, qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau. On obtient alors un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 237-238°,5, se solidifiant à 10-12° en une masse cristalline fusible à 26°. Ce corps est très soluble dans tous les dissolvants, sauf

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 534.

l'eau. En admettant la formule de Wachendorff, ce corps devrait être identique avec une chlorotoluidine obtenue par Wroblewsky en chlorant la paracétotoluide, et ayant, comme le prouve sa transformation en métachlorotoluène, la constitution 1.3.4; mais le corps de Wroblewsky est un liquide, et son chlorhydrate cristallise en petits prismes peu solubles dans l'eau.

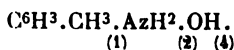
Pour observer la distinction des deux corps, l'auteur a transformé la toluidine en orthochlorotoluène au moyen du nitrite d'éthyle en solution alcoolique. Cet orthochlorotoluène, oxydé par le permanganate de potassium, fournit l'acide orthochlorobenzoïque fusible à 136°,5. Suivant l'auteur, on doit attribuer à l'acide chloronitrobenzoïque de Hübner la formule de constitution,



A. FB.

**Contribution à l'étude des amidocrésols ;** par M. A. MAASSEN (1).

En acétylant la métatoluyène-diamine, Wallach a observé que le groupe acétyle prend la position *para* par rapport au groupe méthyle, et que cette combinaison acétylée fournit un amidocrésol fusible à 159-161°, isomérique avec l'amidocrésol



obtenu au moyen de la nitrotoluidine  $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{AzO}^2.\text{AzH}^2.$

(1) (2) (4)

L'auteur a repris cette étude, et fait remarquer que le point de fusion de ce dernier amidocrésol peut varier entre 136 et 150°, suivant son mode de préparation et de pureté. Il a chauffé ce corps avec de l'anhydride acétique. Si l'action ne dure que peu de temps, on obtient un corps solide, soluble dans la soude, qui fond à 177-178°, après cristallisation dans l'alcool faible. Si on prolonge l'action pendant deux ou trois heures, on obtient une huile jaune foncé qui ne cristallise pas, mais qui, traitée avec ménagement par la soude étendue, puis par un acide, fournit le même acétylamidocrésol, fusible à 178°. Ce corps est un isomère de celui obtenu par Wallach en partant de la métatoluyène-diamine, lequel fond à 224-225°. L'auteur a reproduit ce dernier corps en acétylant directement l'amidocrésol fusible à 159-161°.

Les huiles qu'on obtient par une action prolongée de l'anhydride acétique sur les amido-crésols, fournissent, par un séjour

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 608.

prolongé dans le vide, des cristaux de diacétylamidocrésol. Celui qui correspond à l'amidocrésol dérivé de la nitrotoluidine fond à 128-129°; celui qui provient de l'amidocrésol de Wallach fond à 137-138°. Ces deux diacétylamidocrésols, traités par les alcalis, fournissent les monoacétylamidocrésols correspondants.

Le point de fusion de l'amidocrésol, dérivé de la nitrotoluidine, à l'état de pureté, est 144°,5; ce point de fusion a été déterminé sur le produit provenant de la combinaison monoacétylée fusible à 178°. Cette combinaison a été transformée en chlorhydrate d'amidocrésol par une ébullition de quelques heures avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique à 25 0/0, et l'amidocrésol a été isolé au moyen du bicarbonate de potassium, puis purifié par sublimation.

A. FB.

**Sur l'acide oxymaléique; par M. E. SCHERKS (1).**

L'auteur met en doute l'existence de l'acide oxymaléique, étudié par M. Bourgoïn (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1621). En partant, comme l'indique cet auteur, de l'acide bromomaléique, et traitant le sel de potassium par l'oxyde d'argent, il n'a pu obtenir l'acide oxymaléique, quelque temps que l'expérience fût prolongée.

A. FB.

**Sur deux phénylméthylglycols isomériques ;  
par M. Th. LINCKE (2).**

L'auteur a déjà montré que le bromure ou le chlorure de stilbène fournit deux alcools diatomiques, l'hydrobenzoïne et l'isohydro-

$\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH.OH}$   
benzoïne (t. XXIX, p. 318),  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH.OH} \end{array}$ ; le bromure de styro-

lène ne fournit qu'un alcool, le phénylglycol (t. XXIX, p. 321, et t. XXXII, p. 564). La même étude a été appliquée à un dibro-

$\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH.Br}$   
mure, le bromure de phénylméthyléthylène,  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}^3\text{-CH.Br} \end{array}$ . Ce

corps, préparé, comme l'a indiqué Radzizewski, au moyen de la propylbenzine, fond à 66-67°. Il fournit deux *phénylméthylglycols* isomériques.

*α-Phénylméthylglycol*. — Ce corps se prépare en faisant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 698.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 708.



bouillir une solution acétique de dibromure avec de l'acétate de potassium. Après avoir étendu d'eau, on extrait par l'éther l'éther acétique formé, et on le saponifie par la potasse alcoolique. On distille dans un courant de vapeur d'eau pour séparer le monobromure  $C^6H^5, C^3H^4Br$ , et on épuise le liquide alcalinisé par l'éther. On obtient alors l'alcool  $\alpha$  à l'état d'huile jaunâtre, qu'on sèche au bain-marie, et qui ne tarde pas à cristalliser.

Ce corps est très soluble dans tous les dissolvants, sauf la ligroïne et la benzine. On l'obtient en beaux prismes en ajoutant un peu de benzine à la solution dans l'éther; il se forme alors une couche huileuse épaisse qui laisse déposer des cristaux. Il fond à  $52-53^\circ$ .

$\beta$ -*Phénylméthylglycol*. — L'éther benzoïque de ce corps s'obtient à l'état impur par l'action du benzoate d'argent en solution dans la benzine ou le toluène sur le dibromure; par saponification et épuisement à l'éther, on obtient l'alcool  $\beta$ . Mais il vaut mieux faire bouillir pendant 3 ou 4 jours le dibromure avec une solution de carbonate de potassium, et épuiser par l'éther le liquide alcalin, après avoir séparé le monobromure. L'alcool  $\beta$  est plus facilement cristallisable que son isomère; il est moins soluble, il cristallise bien dans l'éther et l'acétone, en lamelles fusibles à  $92-93^\circ$ .

Ces deux glycols sont, par leurs propriétés, tout à fait analogues aux deux hydrobenzoïnes. Comme pour celles-ci, on ne peut pas obtenir directement l'un de ces corps en partant de l'autre; il semble que par l'action de l'anhydride benzoïque sur l'un d'eux, on obtienne les deux benzoates. L'auteur pense pouvoir déduire de tous ces faits cette loi générale, que les dibromures

de la formule 
$$\begin{array}{c} X-CHBr \\ | \\ X-CHBr \end{array}$$
, dans laquelle X est un radical aromatique ou de la série grasse, donnent deux alcools, et que les dibromures de la formule 
$$\begin{array}{c} X-CHBr \\ | \\ CH^2Br \end{array}$$
 n'en donnent qu'un seul.

C'est ce que vérifieront des expériences ultérieures.

Il n'est pas non plus sans intérêt d'étudier les acétones fournies par l'action de l'acide azotique sur ces glycols, ainsi que les pinacolines qu'on obtiendrait par l'action de l'acide sulfurique.

A. FB.

## Brevets anglais.

222. — *Fabrication de l'acide tungstique et des sels tungstiques*. — M. HUNTINGTON, King's College Strand (Middlesex). — Par MM. ABEL et JUNAY, 28, Southampton Building. — 1<sup>er</sup> janvier 1884. — Les principaux minerais de tungstate de Wolfram et la Scheelite, renfermant des tungstates, sont traités avec un alcalin pour en extraire l'acide tungstique à l'état de sels alcalins, plus particulièrement ceux-ci.

Le minerai (qui peut être préalablement calciné) est mélangé à un fondant alcalin (carbonate de soude), puis porté au four. Le tungstate alcalin fondu se rassemble au fond et on enlève les scories qui se réunissent à la surface. Pour purifier le tungstate, on le fond de nouveau avec du silicate de soude ou du verre, qui prennent les impuretés et forment une nouvelle scorie qu'on enlève. On peut se servir du tungstate ainsi préparé ou le dissoudre pour le faire cristalliser. Pour en extraire l'acide tungstique, on traite d'abord la solution aqueuse par un sel de chaux ou de magnésie pour former un tungstate insoluble dont on extrait l'acide en dissolvant la chaux ou la magnésie par les acides chlorhydrique ou sulfurique. Un traitement direct à l'acide sulfurique peut également servir à isoler l'acide tungstique.

481. — *Purification de l'eau*. — M. H. BOWERS, 22, Essex Road, Acton (Middlesex). — 3 janvier 1884. — Ce brevet renferme la description d'un appareil dont le but est de faire déposer les carbonates terreux par la chaleur.

603. — *Nouvelle méthode pour le traitement des sulfures et des oxydes métalliques*. — M. F. KNOWLES; Lovell Hill Baronet of Mayfield, Ryde (île de Wight); représenté par M. H. GARDNER, 166, Fleet Street (London). — 3 janvier 1884. — Les sulfures ou oxydes métalliques doivent être, au préalable, débarrassés de la silice et des matières terreuses. On commence par griller les sulfures dans une cornue ou l'on fait arriver un courant d'air chaud. Puis, les oxydes obtenus par ce procédé ou de toute autre manière, sont placés dans une autre cornue où l'on fait arriver un courant de gaz d'éclairage ou de vapeurs de pétrole, aussi exemptes que possible de soufre. On chauffe au rouge jusqu'à ce que tous les métaux, sauf le fer, aient été réduits. A ce moment

on place le mélange réduit dans un fourneau de fusion à atmosphère neutre. La chaleur appliquée progressivement détermine la fusion successive des métaux préalablement mis en liberté. L'oxyde de fer reste dans le résidu.

852. — *Nouveau désinfectant*. — M. A. SHILTON ; 40, Paradise St-Birmingham (Warwick). — 7 janvier 1884. — Solution renfermant par litre : iodure de potassium, 13 grammes ; chlorhydrate d'ammoniaque, 108 grammes ; iode, 7 grammes.

2117. — *Fabrication de l'acide chlorhydrique et du carbonate de soude*. — MM. E. CAREY, H. GASKELL jeune et F. HURTER, à Widness (Lancaster) ; représentés par M. J. JOHNSON, 47 Lincoln's Inn Fields (London). — 25 janvier 1881. — Les auteurs chauffent au rouge un mélange de chlorure de sodium et de bisulfate de soude (obtenu par le traitement indiqué dans le brevet 2118). L'acide chlorhydrique est recueilli et la masse de sulfate neutre est dissoute dans l'eau, on la rend légèrement alcaline par le carbonate de soude pour précipiter le fer et la chaux, puis on y fait arriver à froid un courant d'ammoniaque et d'acide carbonique qui détermine la précipitation de bicarbonate de soude. Celui-ci est recueilli, lavé, séché et calciné. L'acide carbonique qui s'en dégage est utilisé pour une nouvelle opération. La liqueur mère renferme un mélange de sulfates de soude et d'ammoniaque. On l'évapore à sec et elle sert à régénérer le bisulfate de soude (voyez Brevet 2118).

2118. — *Traitement du sulfate d'ammoniaque pour l'extraction de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique*. — MM. E. CAREY, H. GASKELL jeune et F. HURTER, à Widness (Lancaster) ; représentés par M. J. ROBINSON, 47, Lincoln's Inn Fields (London). — 25 janvier 1884. — Les inventeurs font réagir à chaud le sulfate de soude sur le sulfate d'ammoniaque, de manière à obtenir d'une part de l'ammoniaque et d'autre part du bisulfate de soude.

Soixante-six parties de sulfate d'ammoniaque sont intimement mélangées à 70 parties de sulfate de soude. Ces proportions sont dans le rapport de une molécule de chaque sulfate ; on peut ajouter une quantité un peu plus grande du sel de soude, mais il est préférable de se rapprocher autant que possible de ces conditions pour obtenir une nuance de bisulfate facilement fusible. Le mélange se fait soit par broyage des sels, soit par évaporation de la solution mixte (obtenue dans le procédé décrit au brevet précédent).

On élève progressivement la température du mélange. A 280°

la réaction commence. On chauffe jusqu'à environ 400°, en ayant soin d'agiter la masse fondue.

Pour hâter l'opération, on fait arriver, dès que la température est suffisamment élevée, un courant de vapeur d'eau surchauffée à environ 380°. Cette vapeur d'eau entraîne l'ammoniaque et prévient la formation d'acide pyrosulfurique. A la température à laquelle est porté le mélange, le bisulfate de soude peut en effet perdre une molécule d'eau et donner du pyrosulfate de soude, qui, agissant à son tour sur l'ammoniaque qui se dégage, produirait de l'azote, de l'acide sulfureux et du sulfate neutre. Ce serait donc là une cause de perte.

La température ne doit pas dépasser 400°. On recueille l'ammoniaque et on coule le bisulfate de soude qu'on utilise, soit pour en extraire l'acide sulfurique, soit pour le faire entrer dans la fabrication (voir le brevet précédent).

3615. — *Raffinage et blanchiment des huiles*. — MM. R. BAY 13, North John Street (Liverpool), et A. BIGLAND, 8, Exchange Buildings (Liverpool); représentés par M. W. THOMPSON, 6, Street (Liverpool). — 20 février 1884. — Les inventeurs en le charbon animal qu'ils agitent avec une bonne décoloration et souvent maitre l'odeur. On peut employer au lieu de charbon animal du charbon végétal ou même certaines matières pulvérulentes comme de la craie, après avoir pris soin de les dessécher pour en expulser l'eau et les gaz.

Le charbon, pressé d'abord, pour en extraire la plus grande quantité possible d'huile, est ensuite purifié, soit par les lavages au sulfure de carbone, soit par recalcination, soit, enfin, par un traitement à la vapeur d'eau surchauffée.

Le procédé s'applique surtout aux huiles de colza, de palme, et de poisson. On peut aussi traiter de cette façon les huiles minérales.

4718. — *Fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique*. — MM. W. BLACK et Th. LARKIN; représentés par M. J. JOHNSON, 47, Lincoln's Inn Fields (London). — 11 mars 1884. — Ce brevet n'est relatif qu'à la description d'un fourneau particulier.

4929. — *Fabrication du bichromate de soude*. — M. G. GORMAN, à Irvine (Ayr); représenté par MM. JOHNSON et DAY, 115, St-Vincent Street (Glasgow). — 15 mars 1884. — Le proc

teurs consiste à faire arriver un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de chromate de soude : Il se forme du bichromate et il se précipite du chlorure de sodium.

8630. — *Procédé de rouissage des fibres végétales.* — M. J. SMITH, de Jersey; représenté par MM. PHILLIPS et LEIGH, 22, Southampton Buildings (London). — 5 juin 1884. — Ce procédé de rouissage peut s'appliquer au lin, au chanvre, etc., ces plantes étant employées vertes ou sèches. Les auteurs font bouillir les plantes avec une solution de carbonate de soude de concentration moyenne, qui dissout les gommés et les résines. L'opération se fait avec ou sans pression. Elle dure environ 3 à 4 heures. On fait ensuite passer les matières entre ces cylindres pourvus de sortes de peignes qui séparent les fibres, que l'on lave ensuite à l'eau aussi pure que possible.

On peut remplacer ce traitement par une macération dans une solution froide et saturée de borax et obtenir dans certains cas un meilleur résultat.

Enfin, on peut aussi employer l'acide acétique ou un acétate alcalin en solution froide ou chaude.

10375. — *Fabrication de la céruse.* — M. H. BLYTH; 17, Grace church Street (London); représenté par M. LAKE. — 19 juillet 1884. — Ce brevet est particulièrement relatif à la description d'un appareil. On fait passer à travers une couche d'oxyde de plomb une solution assez concentrée d'acétate ou de nitrate de plomb, qui vient au fur et à mesure se déverser dans un récipient où l'on fait arriver un courant d'acide carbonique produit par la calcination de pierres à chaux. Le carbonate de plomb qui se dépose est recueilli et la solution d'acétate ou de nitrate neutre est déversée de nouveau sur l'oxyde de plomb. Les inventeurs emploient la litharge impure provenant de la coupellation de minerais espagnols ou l'oxyde de plomb obtenu en chauffant les carbonates de plomb impurs.

Le gerant : G. MASSON.



**BULLETIN**

**DE LA**

**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**

---

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 41, rue Jean-Jacques-Rousseau (Cl.).

---

**BULLETIN**  
**DE LA**  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS**

**COMPRENANT**  
**LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES**  
**PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ**

**L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE**

**PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER**

**LA REVUE DES BREVETS, ETC.**

---

**COMITÉ DE RÉDACTION :**

**MM. G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,**  
**A. FAUCONNIER, A. FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAU, A. HENNINGER,**  
**F. LE BLANC, W. GECHSNER DE CONINCK, X. ROQUES, G. SALET, TH. SCHNEIDER,**  
**C. VINCENT, ED. WILLM.**

**COLLABORATEURS :**

**MM. P. ADAM, L. BOURGEOIS, H. GALL, M. GERBER, G. ROUSSEAU.**

**Secrétaire de la Rédaction : M. GECHSNER DE CONINCK.**

---

**ANNÉE 1885**

**2<sup>e</sup> SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XLIV.**

---

**PARIS**

**G. MASSON, ÉDITEUR**

**LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE**  
**30, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine**



# **SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.**

|                   |           |                    |        |
|-------------------|-----------|--------------------|--------|
| MM. P. ADAM.....  | P. A.     | MM. E. GRIMAU..... | E. GR. |
| PH. DE CLERMONT.. | PH. DE C. | A. HENNINGER....   | A. H.  |
| P.-T. CLÈVE.....  | P.-T. C.  | W. ŒCHSNER.....    | W. Œ.  |
| AD. FAUCONNIER... | AD. F.    | X. ROCQUES .....   | X. R.  |
| A. FERNBACH.....  | A. FB.    | G. ROUSSEAU.....   | G. R.  |
| CH. FRIEDEL.....  | CH. F.    | G. SALET.....      | G. S.  |
| H. GALL.....      | H. G.     | TH. SCHNEIDER....  | T. S.  |
| M. GERBER.....    | M. G.     | ED. WILLM.....     | ED. W. |

# LISTE ALPHABÉTIQUE

## DES

### MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

#### DE PARIS (1).

(1885)

**Siège de la Société : Rue des Grands-Augustins, 7.**

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ DE GÉOLOGIE.)

#### MEMBRES DONATEURS (2)

|                                                                                        |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| M. ARMET-DE-LISLE, manufacturier, 18, rue Malher. . . . .                              | 1 part.  |
| CHAMBRE SYNDICALE DES PRODUITS CHIMIQUES, rue des Vosges. . . . .                      | —        |
| COMPAGNIE DES CHEMINS DE FER DU MIDI, 54, boulevard Haussmann . . . . .                | 2 parts. |
| COMPAGNIE DES FORGES DE CHATILLON ET DE COMMENTRY, 19, boulevard des Italiens. . . . . | —        |
| COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, 18, rue Bergère. . . . .                                    | 1 part.  |
| COMPAGNIE DES SALINS DU MIDI, 84, rue de la Victoire. . . . .                          | —        |
| DALSACE, manufacturier, 6, rue Rougemont. . . . .                                      | —        |
| DESMAZURES, manufacturier, 47, rue de Berlin. . . . .                                  | —        |
| DOLLFUS (Eugène), à Mulhouse (Alsace) . . . . .                                        | —        |
| EICHTHAL (A. D'), banquier, 42, rue des Mathurins. . . . .                             | —        |
| GIBERT, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher. . . . .                           | —        |
| GRENET, de la maison Armet-de-Lisle, 11, rue Portalis . . . . .                        | —        |
| GUIMET, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône). . . . .                          | —        |
| GUNZBURG (baron Horace DE), 7, rue de Tilsitt. . . . .                                 | —        |
| GUNZBURG (baron Ury DE), 7, rue de Tilsitt . . . . .                                   | —        |
| HACHETTE, libraire-éditeur, 79, boulevard Saint-Germain. . . . .                       | —        |
| HENTSCH, LUTSCHER et C <sup>ie</sup> , banquiers, 20, rue Le Peletier. . . . .         | —        |
| KUHLMANN (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) [décédé]. . . . .                    | —        |

(1) MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'auteur du BULLETIN des changements survenus dans les adresses. (Affranchir.)

(2) Sont membres donateurs de la Société chimique toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres ordinaires.

## 2 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

|                                                                                                      |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| MM. MASSON (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain. . . . .                        | 1 part.  |
| MENIER, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dick [décédé]. . . . .                 | 5 parts  |
| PECHINEY et C <sup>ie</sup> , manufacturiers à Salindres (Gard). . . . .                             | 1 part.  |
| POURQUET, manufacturier à Saint-Denis, membre du Conseil de la Société, 105, rue Lafayette. . . . .  | 5 parts. |
| RIGAUT et DUSART, 8, rue Vivienne. . . . .                                                           | 1 part.  |
| SCHAEFFER (Gustave), manufacturier à Dorasch (Alsace). . . . .                                       | —        |
| SOLVAY et C <sup>ie</sup> , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique). . . . . | —        |
| SUILLIOT, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. . . . .                                            | —        |

### SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

- MM. ADOR (Émile), 2, rue du Stand, à Genève (Suisse).  
 ANDRÉ (Gustave), 5, rue d'Assas.  
 ARATA (le D<sup>r</sup> Pedro N.), professeur de chimie de l'Université de Buenos-Ayres, 1077, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).  
 ARMAND, aux soins de M. Gauthier, de Moscou, chez M. Mellier.  
 AUBERGIER, doyen de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.  
 BARDY, 9, rue Cambon, à Paris.  
 BAUBIGNY, 136, boulevard Saint-Germain, à Paris.  
 BECKERS, à Tuttschin (Podolie).  
 BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut, membre du Conseil de la Société, 3, rue Mazarine, à Paris.  
 BORDET (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain.  
 BOUCHARDAT (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 106, boulevard Saint-Germain.  
 BOURGOIN, hôpital des Enfants-Malades, 149, rue de Sévres.  
 CAVENTOU (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 14, rue des Saints-Pères, à Paris.  
 CHANDLER (C.-F.), Columbia-College, east 40<sup>th</sup> street, 4<sup>th</sup> avenue, à New-York.  
 CHATIN (D<sup>r</sup> Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 128, boulevard Saint-Germain, à Paris.  
 CLIN (D<sup>r</sup>), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, à Paris.  
 CLOËZ (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 62, rue Monge, à Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

## MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

- (M. COLBY** (Ch. de), school of mines, Columbus-College, east 43<sup>rd</sup> street, 4<sup>th</sup> avenue, à New-York (États-Unis).
- COPPET** (de), 41, boulevard Dubouché, à Nice (Alpes-Maritimes).
- DEMARÇAT**, membre du Conseil de la Société, 150, boulevard Haussmann.
- DEWALQUE**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
- DUPRÉ** (Anatole), 25, rue d'Ulm, à Paris.
- FAUCONNIER**, membre du conseil, 41, rue Jacob.
- FRIEDEL** (Ch.), membre de l'Institut, membre du conseil, 9, rue Michel, à Paris.
- GAL**, professeur à l'École polytechnique, 3, rue du Sommerard, à Paris.
- GERNEZ**, 17, rue de Médicis.
- GILLET** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamont (Loire).
- GIRARD** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 2, rue Monge.
- GORGEU** (Alex.), 60, rue de Provence, à Paris.
- GRIBON** (Charles), fabricant de produits chimiques, 20, rue des Fossés Saint-Jacques.
- GRAMONT** (A. de), licencié ès sciences physiques, au Vignal, à Pau, (Basses-Pyrénées) et 91, rue de l'Université.
- GROSHEINTZ** (Henri), maison Scheurer-Rott et C<sup>ie</sup>, à Thann (Alsace).
- GROVES** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E.
- GUERLAIN** (Aimé), 15, rue de la Paix, à Paris.
- GUERLAIN** (Gabriel), 19, rue Legendre, à Paris.
- GUIGNET**, chargé de cours au Muséum d'histoire naturelle, 36, rue du Cherche-Midi.
- GUILLAUMET**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
- HARDY** (Dr), 90, rue de Rennes.
- HENRY**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
- JAYNE**, 931, North Broad Street, à Philadelphia (U. S. A.)
- JUNGFLEISCH** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 38, rue des Écoles.
- LALANDE** (F. de), 20, rue Desbordes-Valmore.
- LAUTH** (Ch.), administ. de la manufacture de Sèvres, membre du Conseil de la Société, ancien président, 36, rue d'Assas.
- LE BEL** (Achille), membre du conseil non résidant de la Société, à Pechelbronn, par Soultz-sous-Forêt (Alsace).
- LECOQ DE BOISBAUDRAN**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente) et 36, rue de Prony, à Paris.
- LIEBEN** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
- MACKINTOSH** (James B.), 50<sup>th</sup> street and 4<sup>th</sup> avenue, à New-York (États-Unis).
- MARGUERITE**, 203, rue du Faubourg-Saint-Honoré, à Paris.
- MAUMENÉ**, professeur à la Faculté libre des sciences de Lyon, 91, avenue de Villiers.
- MICÉ**, recteur de l'Académie de Besançon.
- MORLEY** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 8, Upper Park Road, Haverstock Hill, à Londres, N. W.
- MURRAY**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres.

#### 4 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

- MM. NÖTLING (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).  
NORTON (D. Thomas), laboratoire chimique à University of Cincinnati Ohio (U. S. A.)  
OSMOND, 49, Boulevard Richard-Lenoir.  
PABST (Albert), 9, rue de Pontoise.  
PERROT (Ad.), 8, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Genève (Suisse).  
PETIT (A.), trésorier de la Société, 8, rue Favart.  
PORTER DE WILDE (DE), 325, boulevard du Château, à Gand (Belgique).  
RÉMONT (Albert), 169, boulevard Pereire, à Paris.  
RIGOUT (A.), docteur en médecine, préparateur à l'École des mines, 60, boulevard Saint-Michel.  
RISLER (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 35, rue de Rome.  
ROUSSILLE, 22, place des Batignolles, à Paris.  
SABATIER (Paul), professeur à la Faculté des sciences, 12, rue Saint-Rome, à Toulouse.  
SALET (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, membre du Conseil de la Société, 120, boulevard Saint-Germain.  
SCHEURER-KESTNER, sénateur, 57, rue de Babylone.  
TUSCHÉW, directeur de l'Institut agronomique, à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).  
VEE, 24, rue Vieille-du-Temple, à Paris.  
VIGIER (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, à Paris.  
VILLIERS (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 20, avenue de l'Observatoire, à Paris.  
WALTER (Dr Elwyn), Mines Columbia-College (New-York).  
WILLM (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, membre du conseil de la Société, 82, boulevard Montparnasse, à Paris.  
WILTON (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).
- 

#### MEMBRES RÉSIDANTS

- MM. ADAM (Paul), archiviste de la Société, 7, rue de Bréa.  
ALLAIN LECANU, 36, quai de Béthune.  
AUBIN, préparateur de chimie au Conservatoire des Arts et Métiers, 4, rue du Bouloi.  
BAILLACHE, 187, rue Legendre, à Batignolles.  
BAROTTE, préparateur à l'École supérieure de Pharmacie.  
BARRUEL (Paul), industriel, 1, place Allerau.  
BARTHÉLEMY.  
BECHI (Guido DE), directeur de la fabrique de matières colorantes, 11, rue du Pont, à Suresnes (Seine).

# MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

5

- MM. BÉMONT (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine.  
 BÉRARD (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne.  
 BERCHEM (DE).  
 BERNARD, 58, rue Jenner.  
 BIDET, 54, rue Lhomond.  
 BILLAULT, 22, rue de la Sorbonne.  
 BLOCH (Albert), 45, rue de Trévis, Paris.  
 BISHOP, 30, rue Georges Sand.  
 BOCHET (Louis), 8, boulevard de Clichy.  
 BOUCHERON (H.), ingénieur, professeur à l'École centrale, 99, quai d'Orsay.  
 BOUCHUT (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin.  
 BOUILHET, 56, rue de Bondy.  
 BOUIS (Jules), hôtel des Monnaies, 11, quai Conti.  
 BOURGEOIS (Léon), répétiteur à l'École Polytechnique, 23, quai de la Tournelle, Paris.  
 BOYMOND, pharmacien, 21, rue du Faubourg-Saint-Honoré.  
 BRÉAL (Émile), 25, rue de la Collégiale.  
 BRUNEAU (Brice), 20, rue Perdonnet.  
 BRUNET, 14, rue Mayet.  
 BURCKER (E.), hôpital du Dey, à Alger (Algérie).  
 CAHOURS (A.), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies.  
 CALMELS (Gaëtan), 32, rue des Écoles.  
 CARLET, 14, rue Mosnier.  
 CARNOT, ingénieur des mines, vice-président de la Société, 60, boulevard Saint-Michel.  
 CASTHELAZ (J.), 19, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.  
 CHABRIÉ (Pierre-Camille), préparateur à l'École de médecine 16, rue de l'Abbé-de-l'Épée.  
 CHAPOTEAU, fabricant de produits pharmaceutiques, 8, rue des Huissiers, à Neuilly.  
 CHAPPUIS (J.), professeur à l'École centrale.  
 CHATEAU (Léon), ingénieur à la Compagnie Parisienne, 19, rue Bleue.  
 CHAUTARD (Paul), 47, rue Olivier-de-Serres (Paris-Vaugirard).  
 CHENEL (Louis), 93, quai de Valmy, Paris.  
 CHRISTOFLE, 56, rue de Bondy.  
 CIRIER, ingénieur chimiste, 35, rue de l'Université, Paris.  
 CLAUDON (Edouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard d'Enfer, Paris.  
 CLERMONT (Ph. DE), vice-président de la Société, 14, boulevard Saint-Michel.  
 COLSON (Albert), répétiteur à l'École polytechnique, 74, rue Madame.  
 COMBES (Alphonse), licencié ès sciences physiques, 5, rue Vorvin.  
 CUAU, 88, boulevard de Courcelles.  
 DAVANNE, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.  
 DEBRAY, membre de l'Institut, 16, rue Vauquelin.  
 DECAUX, 107, rue Notre-Dame-des-Champs.

## 6 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

- MM. DEFRESNE (Théodore), pharmacien, 56, rue de la Verrerie.  
 DEHÉRAIN, 1, rue d'Argenson.  
 DELACHANAL, 13, rue de Poissy.  
 DELATTRE (Charles), 18, rue Visconti.  
 DEPOULLY (Paul), 2, rue Botzaris, à Belleville.  
 DEPOULLY (Ernest), 2, rue Botzaris, à Belleville.  
 DERFEMMES (A.), à la sucrerie de Chévy Cossigny, près Brie-Comte-Robert (Seine-et-Marne).  
 DESTREM, maître de conférences, à Montpellier, 37, boulevard Henri IV.  
 DEVILLARS, 6, place de l'Odéon.  
 DIDIER, 45, rue d'Ulm.  
 DUCHÉ (Gaston), ingénieur, aide-préparateur à l'École centrale, 53, rue de Châteaudun.  
 DUMÉE, pharmacien, vis-à-vis la cathédrale, à Meaux (Seine-et-Marne).  
 DUNOD, 49, quasi des Grands-Augustins.  
 DURASSIER, inspecteur de la division des combustibles de la Compagnie P.-L.-M., 24, avenue Wagram.  
 DURIEZ (Léon), 4, boulevard Denain.  
 EICHTHAL (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.  
 EHRLMANN (Edouard), 3, rue Lamartine à Mulhouse (Alsace).  
 ESNER (J.-Ch.), 92, avenue Saint-Mandé, Paris.  
 ETARD (A.), répétiteur à l'École polytechnique.  
 EXPERT-BESANZON, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers.  
 FAMEL (Pierre), chimiste au laboratoire Municipal, 5, impasse Royer-Collard, Paris.  
 FAURE, pharmacien, 32, rue Saint-Roch.  
 FERNBACH (Aug.), 54, rue Labruyère.  
 FERREIRA DOS SANTOS, agrégé de la Faculté de médecine de Rio-Janeiro.  
 FÈVRE (Albert), chimiste, 125, avenue Saint-Germain, Puteaux.  
 FICHTENBERG (Henry), imprimeur-éditeur, 54, rue de Bondy.  
 FIÉVET (Gustave), 53, rue Réaumur.  
 FOULIERON, ingénieur civil, 113, boulevard Voltaire, Paris.  
 FREMY, membre de l'Institut, 88, rue Cuvier.  
 FRISCHMANN, 20, rue de la Glacière, Paris.  
 FROMMEL, chimiste à Buenos-Ayres.  
 FUMOUCZE (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis.  
 GAUL (H.), 1, rue Bourbon-le-Château, Paris.  
 GAUTIER (Arm.), membre de l'Académie de médecine, membre du Conseil de la Société, 140, boulevard d'Enfer (Quartier Stanislas).  
 GAUTHIER (Henri), 19, rue de Lourmel.  
 GERBER, 60 bis, rue Boursault.  
 GIRARD (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 7, rue du Bellay.  
 GRAUD, Chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.  
 GODEFROY (l'abbé), 1, rue d'Alençon.  
 GODIN-DUCHAPT, 96, rue du Faubourg-Saint-Martin.  
 GOSSIN (E.), chimiste-essayeur du commerce, 17, villa du Bel-Air, Paris.  
 GRANDEAU, 155, boulevard Saint-Germain,

- M. GRAWITZ (Sam.)**, 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois.  
**GRIMAUD (Ed.)**, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, membre du Conseil de la Société, 123, boulevard Montparnasse.  
**GRINER (Georges)**, licencié des sciences, 49, rue Claude-Bernard.  
**GUENEZ (Émile)**, 11, rue Chaudron, Paris.  
**GUICHARD (P.)**, 2, rue de Tirón.  
**GUNDELACH (Ch.)**, 37, rue de Paris, Asnières (Seine).  
**HANRIOT**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre du conseil, 5, rue Saint-Benoît.  
**HAUTEFEUILLE**, professeur à la Sorbonne, membre du Conseil de la Société, 5, rue Michelet.  
**HERRAN**, 27, rue Descamps.  
**HORSIN-DÉON (Paul)**, 12, rue Tournefort.  
**HOUDART**, négociant en vins, 134, rue de Belleville.  
**HULOT (A.)**, 20, place Vendôme.  
**ISTRATI**, docteur, 147, boulevard Saint-Michel.  
**JANNETTAI**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 9, rue Linné.  
**JAY (Henri)**, 20, rue Gallois, à Bercy.  
**JEAN (Ferd.)**, 133, quai Valmy.  
**JOFFRE (Jules)**, 60, rue de Bondy.  
**JOFFROY**, 37, boulevard Ornano, Paris.  
**JOLY**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 72, rue Claude-Bernard.  
**JOSEZ (Amédée)**, 43, rue Grenéta.  
**JOURDAIN**, manufacturier, place Jeanne-d'Arc.  
**KÉCHLIN (Juste)**, 15, rue des Champs-Élysées à Mulhouse (Alsace).  
**KÉCHLIN (Joseph)**, 25, rue Château-Landon.  
**LACHARTRE (Paul)**, pharmacien, 8, avenue Victoria, Paris.  
**LACROIX (Adolphe)**, chimiste, 186, avenue Parmentier.  
**LAFFONT**, pharmacien en chef de l'hôpital Trousseau.  
**LAFON (Phil.)**, 6, rue des Ecoles.  
**LAGO**, préparateur de chimie à la Sorbonne, 10, impasse des Soupiraux à Sèvres (Seine-et-Oise).  
**LAÏRE (G. de)**, 92, rue Saint-Charles.  
**LANDRIN (Édouard)**, 9 bis, avenue Poirier, à Saint-Mandé.  
**LANTIER (A.)**, 138, rue Lafayette.  
**LAUGIER (Prosper)**, préparateur de chimie au Muséum, 50, rue Jeanne-d'Arc.  
**LE BLANC (Félix)**, 103, avenue de Villiers.  
**LEBOUTEUX**, 17, rue Basse-des-Ursins.  
**LE CHATELIER**, professeur à l'École des Mines, membre du conseil, 7, rue Nicole, près le Val-de-Grâce.  
**LEFEBVRE (Édouard)**, manufacturier, 13, rue de la Cerisaie.  
**LEIDÉ**, Pharmacien en chef à l'hôpital Necker, Paris.  
**LEJARS (Ernest)**.  
**LEMIÈRE**, 37, boulevard Voltaire.  
**LEMOINE**, ingénieur des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas.  
**LESER (Georges)**, 16, rue Stanislas.



## 8 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MM. LÉVÊQUE, 46, rue des Francs-Bourgeois, Paris.

LEVY (Alfred).

LHOTE, 223, rue du Faubourg-Saint-Honoré, square du Roule.

LIMOUSIN, pharmacien, 2, rue Blanche.

LINDET (Léon), préparateur à l'Institut agronomique, 20, rue de La Harpe.

LIVACHE, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle-Saint-Germain.

LODIN, ingénieur des Mines, 42, rue de Grenelle, Paris.

LOIR (Ad.), 14, rue Vauquelin.

LOUGUININE, 4, rue Mesnil.

LOVITON, chimiste au Ministère du commerce, 244, boulevard Saint-Germain, Paris.

LUYNES (Victor DE), 61, rue de Vaugirard.

MAGNIER DE LA SOURCE, 46, boulevard Jourdan.

MALLARD, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des Mines, 11, rue de Médicis.

MAQUENNE (Léon), préparateur au Muséum, 38, rue Truffault.

MARCOTTE (Andre), 6, rue Dumont-Durville.

MASURE (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, Puteaux.

MATHIAS, 75, rue Saint-Honoré.

MAX (A.), 31, rue des Petites-Écuries.

MERMET, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV.

MEUNIER, 8, rue de la Sorbonne.

MILIUS (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.

MILLET (Ad.), 31 bis, rue Linné.

MILLOT, vice-secrétaire de la Société, 72, rue de Seine.

MOISSAN (Henri), membre du Conseil de la Société, 62, rue Claude-Bernard.

MOHLER, Préparateur à la Sorbonne, 8, rue des Carmes.

MONANGE, préparateur aux travaux pratiques de la Faculté de médecine.

MORIN (Charles-Édouard), 16, avenue Marigny, à Fontenay-sous-Bois.

MORIN, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue Belle-chasse.

MOURGUES (Louis), 4, place de l'Odéon.

MUNTZ (Achille), vice-secrétaire de la Société, chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 7, rue Pernelle.

NANSOUTY (Max DE), secrétaire de la rédaction du *Génie civil*, 2, rue Saint-Martin.

NIMIER (Edouard), professeur de physique au lycée de Saint-Brieuc (Côtes-du-Nord).

OECHSNER DE CONINCK (William), docteur ès sciences, secrétaire général de la Société, 121, rue de Rennes.

OGER (Jules), vice-président de la Société, 6, rue de Beaune.

OLLIVIER, 90, rue de Rennes.

PADÉ, chimiste au Laboratoire municipal.

PARISSE, 49, rue Fontaine-au-Roi.

PASTEUR (de l'Institut), à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm.

PATRY, 20, rue de Saint-Pétersbourg.

## MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

9

- M.** PELIGOT (Eugène), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies.  
 PHILIPPI, 100, rue de la Tour à Passy.  
 PIERRON (Ed.), ingénieur des Arts et Manufactures, 28, avenue Carnot.  
 PISANI, 8, rue de Furstemberg.  
 POMEY (E.), 58, boulevard Saint-Marcel.  
 PORTES, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine.  
 PRUNIER (Léon), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi.  
 PUPEY (Girard), chimiste, usine Billault, 38, rue de Vaugirard.  
 RAYNAUD (Hip.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.  
 RAYNAUD.  
**RECOURA (A.), agrégé de l'Université, 18, rue de la Sorbonne, Paris.**  
**RIBAN (J.), membre du conseil, 86, rue d'Assas.**  
**RICHE (Alfred), professeur à l'École de pharmacie, hôtel des Monnaies.**  
**RICHER, 15, rue de l'Université.**  
**RICOULET, 17, rue Lacépède.**  
 RISLER (Jean), 24, boulevard Magenta.  
 ROCQUES (Xavier), 2, rue Malus.  
 ROMMIER (Alph.), 6, place Saint-Sulpice.  
 ROUSSEAU (Émile), 44, rue des Écoles.  
 ROUSSEAU, 21, boulevard Saint-Marcel.  
 ROUX (A.), 51, rue de Dunkerque.  
 ROUX (Léon), ingénieur des Arts et Manufactures, 48, rue de Dunkerque.  
 ROUZ (Eugène) Chimiste au laboratoire municipal, Paris.  
 ROWCLIFFE, 174, boulevard Saint-Germain.  
 SALLANDROUZE (Paul), préparateur au laboratoire de chimie de la Sorbonne, 65, place de la Mairie, à Levallois-Perret.  
 SALLERON, 24, rue Pavée, au Marais.  
 SANGLÉ-FERRIÈRE, chimiste au laboratoire municipal, Paris.  
 SANSON (I.), 29, rue Brézin.  
 SCHLESING, à la manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay.  
 SCHMIDT (Ed.), 24, boulevard du Temple.  
 SCHNEIDER (Th.), professeur à l'École Monge, secrétaire de la Société, 40, rue du Four-Saint-Germain.  
 SCHOUWALOFF, 279, rue Saint-Honoré, Paris.  
 SCHUTZENBERGER, professeur au Collège de France, président de la Société, 53, rue Claude-Bernard.  
 SENCIER (Gaston), ingénieur des Arts et Manufactures, 80, rue Miro-ménil.  
 SERRACIN (Georges), 18, rue des Pyramides.  
 SERRANT (Émile), chimiste, 155, rue Lecourbe, Paris.  
 SILVA, chef des travaux chimiques à l'École centrale, vice-président de la Société, 26, rue de la Harpe.  
 SORET (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry à Ivry-sur-Seine.  
 SPIRAL (Léon), ingénieur-chimiste, 24, rue Béranger.  
 SPRENG (J. DE), 25, avenue de la Grande-Armée, à Paris.  
 TANRET (C.), 64, rue Basse-du-Rempart.  
 TERREIL, vice-président de la Société, 11, rue Royer-Collard.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

- THABUIS, chimiste principal au laboratoire municipal.  
THENARD (Arnould), 16, rue Chomel.  
THEYÉ, ingénieur, 121, boulevard Haussmann.  
THIERRY (Maurice de), 84, rue de Passy.  
THOMAS (Charles), chimiste, 117, rue Vieille-du-Temple.  
THOMAS (Léon), fabricant de produits chimiques, 83, quai de Javel.  
TIFFEREAU, 130, rue du Théâtre, à Grenelle.  
TISSANDIER (Gaston), 19, avenue de l'Opéra.  
TROOST, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte.  
TROUETTE, 165, rue Saint-Antoine.  
VAROT, au laboratoire de Chimie au Collège de France, 48, rue d'Orsel.  
VERNEUIL (Aug.), 34, rue Dauphine.  
VIELLE (Paul), ingénieur des poudres, 2, boulevard Henri IV.  
VIENNE (Gustave), 1, rue Boutarel.  
VIGIER (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle.  
VINCENT (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain.  
VLASTO, 44, rue des Écoles.  
VOGT (G.), à la manufacture de Sévres.  
WASSERMANN (M.), 17, rue Phalebourg.  
WERNER (Eugène), 66, rue Monge.  
WOLFF (Jules), 11, rue Blanche.  
WORMS DE ROMILLY, 22, rue Bergère.  
WURTZ (Fr.), 64, rue Rochecouart.  
WYROUBOFF (G.), 18, rue Molitor, Auteuil.  
YVON, pharmacien, 7, rue de la Feuillade.  
ZUBER (Eugène), à Rixheim, par Mulhouse (Alsace).

---

## MEMBRES NON RÉSIDANTS

- AKESTORIDES (Théagène), poste restante (Constantinople).  
ALBIN FIGUIER, professeur à la faculté de médecine de Bordeaux, Gironde.  
ALEXEYEFF, professeur à l'Université de Kiew (Russie).  
ALLAIN LÉANDRE, en Algérie.  
ALLARY (Eugène), chimiste au laboratoire municipal, 10, place d'Auvergne à Brest.  
ANDOUARD, professeur à l'École de médecine, 2, rue Guépin, à Nantes.  
ARNAUDON, 5, rue Consolator, à Turin (Italie).  
ARNEVILLE (H. d'), à Arguel, par Besançon (Doubs).  
ARTH, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy.  
ARSELIN, fabricant, 4, rue des Polissonniers, à Saint-Denis.  
ATANAGESCO, licencié ès sciences, 21, rue du Val-de-Grâce.  
AUSTEN (P. Townsend), Box, 130, Rutgers-College, New-Brunswick (New-Jersey, États-Unis).

- M. AUSTIN (Amory), 55, Killy street, Boston (États-Unis).  
 BARBIER, professeur à la Faculté des sciences de Lyon.  
 BARRÉ, fabricant de produits chimiques, à Paimpont, par Pielan (Ille-et-Vilaine).  
 BAYNE, Military-College, Kingston Ontario (Canada).  
 BÉCHAMP, professeur à la Faculté de médecine libre de Lille, 8, rue Beauharnais, à Lille (Nord).  
 BENJAMIN (Marcus), 48 east, 67 street, New-York (États-Unis).  
 BLAREZ, pharmacien, 97, rue Saint-Genès, à Bordeaux.  
 BLAS, professeur de chimie à l'Université de Louvain (Belgique).  
 BOLTON (Carrington), Trinity-College, Hartford, Connecticut (États-Unis).  
 BOMBICI, professeur à Bologne (Italie).  
 BONDONNEAU, 60, rue du Vivier, à Aubervilliers.  
 BOURCART (Robert), à la Boissière, près Genève (Suisse).  
 BOURGEOIS (Alfred), 11, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.  
 BOUSSINGAULT (Jos.), 13, boulevard Saint-Denis, à Paris.  
 BOUTLEROW, professeur à l'Université de Saint-Petersbourg, membre de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg.  
 BOUVIER (Adolphe), ingénieur à la direction générale du gaz, à Cannes (Alpes-Maritimes).  
 BRIGONNET père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis.  
 BRUCKNER, à Thann (Alsace).  
 BRUYLANTS (G.), chargé de cours à la Faculté de Louvain (Belgique).  
 BUCHANAN, 10, Moray place, à Edimbourg (Écosse).  
 BUISINE, préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Lille.  
 BUISSON, chimiste, à Evreux.  
 BURTON, Unter Embs Turtann, canton du Valais (Suisse).  
 CAIGNET, pharmacien, à Chauny (Aisne).  
 CAILLIOL (O.), professeur à l'École de médecine, 77, boulevard de la Madeleine, à Marseille.  
 CALDERON, au laboratoire d'analyses, 14, rese de Carreta, à Madrid (Espagne).  
 CAMPANI (C. Giovanni), professeur de chimie à l'Université de Sienne (Italie).  
 CANNIZZARO, professeur à l'Université de Rome (Italie).  
 CAPDEVILLE, pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).  
 CASTHELAZ (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen.  
 CAZENEUVE (Dr Paul), à la Faculté de médecine, 1, place des Sôquares, à Lyon.  
 CHANCEL, recteur de l'Académie de Montpellier.  
 CHANDLER (W.-H.), Bethlehem, Pennsylvanie (États-Unis).  
 CHOLLEY (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes.  
 CHERNIKOFF (Serge), fabrique de M. Thimophée Morosoff à Oekho-Zuevo, chemin de fer de Nyni-Morgorod (Russie).  
 CLÈVE (P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).  
 COLORIANO, licencié ès sciences, 2, rue Mirbel.  
 CONRAD, Ingr chimiste, 28, Well Stret Well close Square à London C. (England).  
 CORRON, 27, rue Godefroy, à Lyon.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

- COSSA (Alph.), professeur à l'École d'application pour les Ingénieurs, Palais de Valentino à Turin.
- COTTON, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon.
- COURTOIS, professeur de physique et de chimie, 47, rue Bara Cureghien (Bruxelles).
- CRAFTS (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 76, avenue du Trocadéro.
- CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté de Montpellier.
- DAVID, teinturier à Arcueil-Cachan (Seine).
- DEBÈUF, pharmacien à Sancoins (Cher).
- DE LACRE, préparateur à l'Université de Louvain, à Vilvorde (Belgique).
- DEMELLE, pharmacien à Caen (Calvados).
- DEMODE (E.) École de chimie, à Genève.
- DÉPIERRE (Joseph), chimiste, Leipa (Boême).
- DEPOUILLY (Charles), 21, rue de Bellefond, à Paris.
- DESAILLY, à Grandpré (Ardennes).
- DIETZ (Henri), chez Meister Lucius et Brünning, à Höchst s/M.
- DONY, 237, rue Paradis, à Marseille.
- DOREMUS (Ch.-A.), professeur, Cor Lexington ave and 23 street à New-York (États-Unis).
- DORGERRAY (Alf.), chimiste, 14, calle de la Princesa, à Barcelone (Espagne).
- DREYFUS (Edmond), chimiste, à Jussey (Haute-Saône).
- DUBOIS (Charles), 26, rue de la Fontaine, à Auteuil.
- DUVILLIERS, professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Marseille.
- ENGEL, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, membre non résidant du Conseil de la Société.
- ESTACIO, 60, 61, Praco P. Pedro à Lisbonne (Portugal).
- FERREIRA DA SILVA, professeur à l'école polytechnique de Porto.
- FILIPUZZI (Fr.), professeur à l'Université de Padoue (Italie).
- FLETSCHER (Joseph), 13, Ushers Island, à Dublin (Irlande).
- FORCRAND (DE), maître de conférence à la Faculté des Sciences de Caen (Calvados).
- FOUBERT (R.), pharmacien chimiste à Laval.
- FRANCHIMONT, professeur à l'Université, Rapenburg, 112, à Leiden (Pays-Bas).
- FRENCH SMITH, P. O. Box 3126, à Boston.
- FRISCHMANN, 20, rue de la Glacière.
- FRUTIGER (Georges), chimiste, 6, Petite-Boissière, à Genève.
- GALL (Henri), usine Schlumberger et Cerckel, à Villers par Hermes (Oise).
- GAUTIER (Dr L.), à Melle (Deux-Sèvres).
- GAUTRELET, chimiste, place de la Marine, à Vichy (Allier).
- GAYON (U.), professeur à la Faculté des Sciences, directeur de la Station agronomique, 56, rue de la Benange à la Bastide (Bordeaux).
- GEGER fils, à Gothemburg (Suède).
- GIRARD (DE), 3, rue Rebuffy, à Montpellier.
- GIRAUD, chimiste à la manufacture de sciences de Longwy (Meurthe-et-Moselle).

- d. GIRAUD, pharmacien à Dijon (Côte-d'Or).  
GLADISZ, chimiste, à Rassuen, par Istres (Bouches-du-Rhône).  
GLAIZOT, Aber Wrach (Finistère).  
GOLDSCHMIDT (Dr S.-A.), Colombiæ chemical Works, 66, Water street, 51, Front street, à Brooklyn-New-York.  
GRAEBE, professeur à l'Université de Genève.  
GREENE, M. D., 1812, Grenstreet, à Philadelphie.  
GRIFFITHS, professeur à l'École technique de Manchester (Angleterre).  
GROLOUS (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).  
GROS-RENAUD, à Déville, près Rouen.  
GUILBERT, 42, rue de Rivoli, à Paris.  
GUIOT (Henri), chimiste au Vieux-Jeand'heure, par Saudrupt (Meuse).  
GUNDELACH (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.  
GUNTZ, 3, rue la Source, Nancy (Meurthe-et-Moselle).  
HAEFFELY, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).  
HALLER, chef des travaux chimiques à l'École de pharmacie, 7, rue de la Verrerie, à Nancy.  
HAVARD, pharmacien à Saint-Brice-en-Cogles (Ille-et-Vilaine).  
HELD, professeur au lycée de Nancy.  
HENRIVAUX, directeur de la Manufacture de Saint-Gobain.  
HOFF (J.-H. van't), professeur de chimie, 61, Amstel, à Amsterdam (Hollande).  
IONINE (Nicolas), ingénieur des mines de Saint-Petersbourg, 67, rue Claude-Bernard.  
JACQUEMIN Fils, préparateur à l'École de pharmacie de Nancy.  
JEANMAIRE, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse.  
JOLIN (Séverin), à l'Université d'Upsal (Suède).  
JOUBERT, pharmacien-chimiste, à Laval.  
JOUISSE (Henri), d'Orléans, 90, rue d'Assas, à Paris.  
JOUVAIN (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).  
KIENLEN, directeur de l'usine de produits chimiques à Ribecourt (Oise).  
KLEIN (Daniel), professeur suppléant à la Faculté de Sciences de Marseille.  
KÆCHLIN (Camille), à Mulhouse (Alsace).  
KÆCHLIN (Horace), Maison Kœchlin Baumgartner à Lœrrach (Grand-Duché de Bade).  
KOPP (Ad.), 14, rue de l'Ail (Strasbourg).  
KRAFFT (F.), professeur à l'Université de Bâle (Suisse).  
KRAUSE (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker-Zeitung*, à Cœthen.  
KREISS (Adolphe), maison Ehrhardt frères, à Schiltigheim, près Strasbourg.  
LADENBURG, recteur de l'Université de Kiel.  
LALLEMAND, à Saint-Michel-sur-Meurthe (Vosges).  
LAVIEVILLE, professeur au lycée de Nancy.  
LEBEUF (L.), 26, route de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).  
LÉGER (E.), pharmacien à Brunoy (Seine-et-Oise).  
LEPERCQ (Gaston), 104, rue Solférino, à Lille.  
LEPRINCE (Maurice), pharmacien, à Bourges.  
LESCŒUR, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs.  
LENDWAY BERNATH, chef des travaux chimiques à la faculté de médecine de Bucharest.

## 14 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

- MM. LINOSSIER, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon,  
 LOBRY DE BRUYN (C.-A.), docteur ès sciences, laboratoire de chimie  
 à Leyde (Hollande).  
 LOIR, doyen de la Faculté des sciences, membre non résidant du Con-  
 seil de la Société, à Lyon, 5, rue Vauquelin, à Paris.  
 LORENZ (Daniel) ingénieur chimiste, 1123, Citron street à Philadelphie.  
 MACTEAR, chimiste, à Glasgow (Écosse).  
 MALBOS (Aimé), 5, rue Montparnasse, Paris.  
 MALLET (Dr J.-W.), University of Virginia Albemarle Co. Virginia (U.S.N.A.)  
 MARCHAND (Ch.), pharmacien, à Fécamp.  
 MARÈS (H.), correspondant de l'Institut, à Montpellier.  
 MARGOTTET, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Dijon  
 (Côte-d'Or).  
 MARNAS, 12, quai des Brotteaux, à Lyon.  
 MARBAULT, pharmacien, à Blois.  
 MARSDEN (Robert-Sidney), 39, Elnore Road Moor Oak Park à Sheffield  
 (Angleterre).  
 MELSENS, de l'Académie royale de Belgique, rue de la Grosse-Tour,  
 Ixelles, près Bruxelles.  
 MEULEN (Van der), docteur ès sciences, Hollande.  
 MICHAEL (Arthur), 14, Chestnut Street à Boston (États-Unis).  
 MOTT (Henry-A. junr), chimiste, 105, Water-Street, à New-York.  
 MULLER (Paul), docteur en médecine, à Eguisheim (Alsace).  
 MUSCULUS, pharmacien en chef des hospices civils de Strasbourg, mem-  
 bre non résidant du Conseil de la Société,  
 NANTIER (Adrien), directeur de la station agronomique, à Amiens.  
 NAUDIN (Laurent), chimiste, rue d'Arzen-Glaicière à Oran.  
 NELSON (W.-Perry), Auburn Street, Cincinnati (États-Unis).  
 NILSON (Dr F.-L.), à Stockholm (Suède).  
 NORTON (Lewis), Institute of Technology à Boston tats (États-Unis).  
 ORDONNEAU, pharmacien, 39, rue d'Angoulême, à Cognac.  
 PARMENTIER, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier,  
 PÉRRET, pharmacien, à Moret (Seine-et-Marne).  
 PERRUSSEL (Michel), chez MM. Monnet et Cie, à la Plaine, près Genève  
 (Suisse).  
 PESCI (Léon), professeur de chimie à l'Institut technique, à Ravenne (Italie)  
 PESIER, 11, rue de la Vieuvarde, à Valenciennes (Nord),  
 PETER, chimiste, rue du Marché à Saint-Étienne.  
 PETERS, 46, rue du Pont-d'Isle, à Liège (Belgique).  
 PÉTRIEFF (Basile), professeur à l'Université d'Odessa (Russie).  
 PEYROT-DESGACHONS, pharmacien, au Blanc (Indre).  
 PLIMPTON (Richard-T.), chimiste, Lansdowne Road, Clapham Road,  
 à Londres.  
 PORUMBARU (R.), professeur à l'École d'application, 28, rue des Apôtres,  
 à Bucharest (Roumanie).  
 POTTIER (Charles), rédacteur du *Moniteur des produits chimiques*, 17,  
 rue Saint-Gilles, à Paris.  
 PRUD'HOMME (Maurice), maison Prochoroff frères, aux Trois-Montagnes  
 à Moscou.

- MM. PURGOLD (Th. de), 52, Furstatskaja, à Saint-Petersbourg.  
REBOUL (E.), doyen de la Faculté des sciences de Marseille, 39, allée de Meilhan.  
RENARD, Directeur général de la compagnie des minerais de Rio-Tinto à Étrague (Bouches-du-Rhône).  
RENARD, 41, rue Claude-Bernard.  
REVERDIN, à la Plaine, près Genève (Suisse).  
RICCIARDI (Edouardo), professeur à l'Institut royal de Catane.  
RICHARD (J.-A.), 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).  
RINDELL (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).  
ROCHE, pharmacien, à Rochefort.  
ROSENSTIEHL (Aug.), 114, route de Saint-Leu, à Enghien.  
ROSET (Henri), pharmacien, 31, place d'Aumont, à Tours (Indre-et-Loire).  
ROUSSEL (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).  
RUPP (W<sup>m</sup>), chimiste, 961, third avenue, à New-York (États-Unis).  
SARASIN (Ed.), 10, rue des Granges, à Genève.  
SCHEURER (André), au Logelbach, près Colmar.  
SCHEURER (Oscar), à Thann (Alsace).  
SCHLAGDENHAUFFEN, professeur à l'École de pharmacie de Nancy, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy.  
SCHÖN, chimiste, à Heidenheim (Wurtemberg).  
SCHUCHART (Th.), fabricant de produits chimiques, à Gœrlitz, Allemagne.  
SCHULTEN (de), 3, rue Casimir-Delavigne.  
SESTINI (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).  
SHAPLEIGH (Waldron), à Freeport, Illinois (États-Unis).  
SIRAND, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble.  
SMITH (Lawrence), à Louisville (Kentucky) (États-Unis).  
SMITH (Dr E.-F.), Wittenberg College à Springfield (Ohio) (U. S. A.).  
SPRING (Walthère), 1, rue Paul Devaux, Liège (Belgique).  
STAMM, chimiste, à Wesserling (Alsace).  
STEBBINS (H.-James), aux soins de M. Rupp, 117, Pearl Street Hanover Square, à New-York.  
TCHERNIAK, 118, boulevard Maillot, à Neuilly (Seine).  
TIEMANN (Ferd.), Georgenstrasse, 35, N. W., Berlin.  
THOMAS (B.) Evans, au laboratoire de chimie de l'Université d'Erlangen.  
TOLLENS (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen.  
TOMMASI (Donato), 50, avenue de Wagram, Paris.  
TONARELLI, censeur au lycée de Périgueux.  
TONNELÉ (Théodore), chimiste, 48, East, 68<sup>th</sup> Street, à New-York.  
TRUCHOT, directeur de la station agronomique du Centre, 4, barrière d'Issoire, Clermont-Ferrand.  
TURPIN, société de Panclastite, 56, rue de la Victoire.  
VARENNE (Eug.), 53, rue de Paris, à Pantin (Seine).  
VAUDIN (Lucien), pharmacien à Fécamp.  
VELTEN, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille.  
VERCRUYSE (Jules), 2, boulevard Lousberg à Gand.  
VERNET (Louis), pharmacien à Carjac (Lot).  
VERNON (Antonin), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).



**16 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.**

**MM. VIGNON** (Léo), 4, rue Sala, à Lyon.

**WELDON** (Walter), Rede Hall, Burstow, near Crawley, Surry (Angleterre).

**WENDA**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie.

**WHEELER** (Gilbert), à Chicago (États-Unis).

**WILDE** (P. DE), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Marcellis, à Ixelles-Belgique.

**WINSSINGER** (Camille), ingénieur des mines, 84, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles.

**WIOGOROWSKI**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie.

**WITTHAUS**, 830, Main street, à New-York (États-Unis).

**ZABOUDSKI** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à St-Petersbourg.

**ZARIFOPOL**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).

# BULLETIN

DE LA

## SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### DE PARIS

---

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

---

SÉANCE DU 12 JUIN 1885.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

Sont nommés membres résidants MM. Eugène ROUX, SANGLÉ-FERRIÈRE et MARCOTTE.

Est présenté pour devenir membre résidant, M. THABUIS, chimiste principal au laboratoire municipal, par MM. CH. GIRARD et PABST.

M. MAQUENNE rappelle qu'il a décrit, il y a longtemps déjà, une forme particulière de soufre cristallisé obtenue en laissant le persulfure d'hydrogène se décomposer au contact de l'éther. M. MAQUENNE présente cette réclamation de priorité au sujet d'une note récente de M. SABATIER sur le même sujet.

M. VLASTO présente un nouveau thermomètre régulateur; il annonce à la Société la mort d'un chimiste distingué, M. JACQUELAIN, ancien préparateur de M. DUMAS à l'école centrale.

M. GRIMAU, au nom de MM. WURTZ et HENNINGER, présente un mémoire relatif à l'action de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potassium.

M. le président remercie M. GRIMAU de cette intéressante communication.

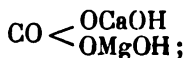
M. l'abbé GODEFROY décrit une série nouvelle de dérivés chlorés de l'oxyde d'éthyle et d'éthylène.

M. ATANASESCO a fait l'analyse complète de la brochantite artificielle; ce minéral ne perd son eau qu'à la température d'ébullition du soufre; cette eau doit donc être considérée comme une eau de constitution. L'auteur propose de nouvelles formules pour rendre compte de ce fait.

M. GAUTIER a observé des faits analogues en étudiant un carbonate double de chaux et de magnésie; ce minéral, renfermant

## 2 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

également de l'eau de constitution, doit être représenté par la formule



ce serait, en d'autres termes, une hydrolomie.

M. MOISSAN a étudié l'action du chlore et de l'iode sur le trifluorure de phosphore, qui fournit des composés peu définis. Le brome donne un corps bien défini,  $\text{Ph.Fl}^3\text{Br}^2$ , dont l'auteur décrit les propriétés et les réactions. M. MOISSAN a obtenu le perfluorure de phosphore par la réaction :



C'est un composé gazeux dont on peut montrer facilement, au moyen de l'appareil Cailletet, la solidification, la liquéfaction et le point critique.

M. TERREIL communique un procédé d'analyse des matières colorantes des vins et des substances végétales.

M. GAUTIER présente quelques critiques au procédé de M. TERREIL.

M. MAUMENÉ dépose sur le bureau un mémoire sur les hydrates alcalins et alcalino-terreux.

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Faits pour servir à l'histoire de la matière colorante du vin et des matières colorantes rouges des végétaux ; par M. TERREIL.**

La matière colorante du vin et les matières colorantes rouges des végétaux se précipitent de leurs dissolutions sous l'influence d'un excès d'acide chlorhydrique ; la précipitation se fait à la température ordinaire, mais avec lenteur ; elle exige 24 à 48 heures pour être complète, tandis qu'à l'ébullition elle a lieu en quelques minutes.

La matière colorante se précipite toujours mélangée à une matière ulmique insoluble, qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur les matières sucrées qui existent dans le suc des végétaux ; mais on sépare facilement ces deux substances à l'aide de l'alcool qui dissout le principe colorant et qui laisse la matière ulmique à l'état insoluble.

Pour isoler, par cette méthode, la matière colorante, on ajoute au suc ou au liquide coloré son volume d'acide chlorhydrique concentré, on porte à l'ébullition en maintenant celle-ci pendant

dix minutes environ ; on jette sur un filtre sans plis le précipité qui s'est formé, on le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide qui filtre ne soit plus acide, puis on le laisse sécher.

Lorsque le précipité est sec, on le traite par l'alcool à 90° qui dissout le principe colorant ; la dissolution alcoolique est évaporée à sec à une douce chaleur, en présence d'une petite quantité de carbonate de baryte destiné à saturer les traces d'acide chlorhydrique que peut retenir la substance.

On traite ensuite le résidu sec, d'abord par de l'eau chaude qui dissout le chlorure de baryum formé ; on dessèche de nouveau et on redissout la matière colorante dans l'alcool.

Cette seconde dissolution alcoolique évaporée à sec laisse le principe colorant à l'état de pureté, sous la forme d'un vernis rouge brun qui se détache facilement de la capsule en petites écailles brillantes. Dans aucun cas je n'ai vu la matière colorante présenter des indices de cristallisation.

L'acide chlorhydrique ne précipite pas la totalité du principe colorant, celui-ci étant un peu soluble dans les acides.

La matière colorante qu'on obtient ainsi est tout à fait insoluble dans l'eau ; elle se dissout au contraire très bien dans l'alcool qu'elle colore en rouge brun un peu jaune : la teinte rappelle celle de certains vieux vins de liqueur ; les acides la font virer au rouge intense, mais les alcalis la *verdissent*, puis la font passer rapidement au brun jaune par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air.

Les dissolutions alcalines, même étendues, dissolvent directement la matière colorante ; la dissolution, qui d'abord est verdâtre, passe rapidement au brun.

L'éther ne dissout qu'une trace de la matière colorante.

Les matières colorantes rouges, contenues dans les divers vins, dans la pellicule des raisins noirs, dans la pellicule des prunes noires ou violettes, dans les fruits et les baies de sureau, de groseilles, de framboises, de mûres, dans les fleurs de coquelicots, de mauves, de roses-trémières, de roses de Provins, etc., présentent toutes le même caractère après avoir été précipitées par l'acide chlorhydrique : elles se dissolvent dans les alcalis en les colorant en *vert*, et les dissolutions brunissent rapidement en absorbant l'oxygène de l'air.

Les matières colorantes rouges des fruits du *phytolacca decandra* et de la betterave ne se précipitent pas sous l'influence

#### 4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

de l'acide chlorhydrique ; sous l'action de cet acide bouillant, ces matières rouges s'avivent d'abord, puis deviennent violettes, et finalement passent au jaune brun sans produire de précipité.

Le rouge du campêche, des bois rouges et de l'orseille est précipité par l'acide chlorhydrique. Le précipité est assez soluble dans l'eau bouillante ; il présente le caractère distinctif de se dissoudre dans les alcalis étendus en les colorant en *violet* ; ces dissolutions brunissent au contact de l'air.

La matière colorante de la cochenille est précipitée par l'acide chlorhydrique ; le précipité se dissout également dans les alcalis en les colorant en *violet*, mais la teinte est plus belle qu'avec les rouges des bois de teinture ; en outre, les dissolutions ne brunissent que très lentement à l'air.

Le tournesol donne avec l'acide chlorhydrique bouillant un précipité peu abondant, dont la dissolution dans l'alcool est rougeâtre. Ce précipité se dissout dans les alcalis en donnant une solution d'un beau *bleu*, qui est inaltérable à l'air.

Il semble ressortir des faits que je viens de signaler, qu'il existe dans les végétaux plusieurs principes colorants rouges qui se distinguent entre eux par les caractères suivants :

1° Les matières colorantes rouges qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se précipitent et qui sont solubles dans les alcalis qu'elles colorent en *vert*. Les matières rouges de cette catégorie sont les plus nombreuses.

2° Les matières colorantes rouges que l'acide chlorhydrique précipite et qui sont solubles dans les alcalis qu'elles colorent en *violet*. Dans cette catégorie se trouvent les rouges des bois de teinture, de l'orseille et de la cochenille.

3° Les matières colorantes rouges que l'acide chlorhydrique précipite et qui se dissolvent dans les alcalis qu'elles colorent en *bleu*. Le tournesol est, jusqu'alors, la seule matière colorante qui ait présenté ce caractère ; cependant il existe certaines fleurs rouges ou roses dont le suc coloré devient bleu sous l'influence de l'ammoniaque.

4° Les matières colorantes rouges que l'acide chlorhydrique altère sans les précipiter, tels que le rouge du phytolacca et le rouge de la betterave.

Pour constater rapidement dans un végétal la nature du principe colorant rouge qu'il contient, je comprime, en l'écrasant, la

substance entre des feuilles de papier non collé, de façon que le suc coloré s'imprègne dans le papier, puis j'expose celui-ci au-dessus d'un flacon d'ammoniaque : immédiatement, sous l'influence des vapeurs ammoniacales, la teinte rouge ou rose vire soit au vert, soit au violet, soit au bleu.

C'est en opérant de cette façon que j'ai constaté les changements de teintes qui se manifestent lorsqu'on expose aux vapeurs ammoniacales les sucs colorés des fleurs suivantes :

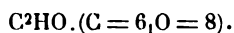
| Rose                         | vire au vert-vif.       |
|------------------------------|-------------------------|
| Laurier-cerise               | — vert-jaune vif.       |
| Marguerite d'un violet foncé | — vert-foncé.           |
| Fuschia, pétales violets     | — vert.                 |
| — sépales du calice          | — bleu-azur.            |
| Géranium ordinaire           | — bleu un peu verdâtre. |
| Fleur de grenadier           | — bleu-violacé.         |
| Epi rouge de Salvia          | — violet.               |

Pour essayer la matière colorante d'un vin, j'en chauffe environ 5 centimètres cubes pour chasser l'alcool, puis j'ajoute un volume égal d'acide chlorhydrique et je porte à l'ébullition. Après 2 ou 3 minutes d'ébullition, je jette le liquide dans un tout petit filtre sans plis, je lave à l'eau distillée le précipité rouge brun qui s'est produit, puis je comprime le filtre entre du papier non collé; enfin, j'étale le filtre et je l'expose encore humide au-dessus d'un flacon contenant de l'ammoniaque. Si la matière du filtre devient *verte*, j'en conclus que la matière colorante provient du raisin ou d'une substance végétale contenant le même principe colorant que celui-ci; mais jusqu'alors il est impossible d'affirmer quelle est la substance qui a fourni la couleur.

Soumises à l'analyse élémentaire, les matières colorantes du vin et du campêche précipitées par l'acide chlorhydrique, et la matière ulmique qui se précipite en même temps que ces principes colorants, ont présenté sensiblement la même composition centésimale, comme le montrent les nombres qui suivent :

|                     | Principe colorant<br>du vin. | Principe colorant<br>du campêche. | Matière<br>ulmique. |
|---------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Carbone. . . . .    | 55.63                        | 53.27                             | 56.70               |
| Hydrogène . . . . . | 5.50                         | 4.68                              | 4.73                |
| Oxygène. . . . .    | 38.37                        | 39.05                             | 38.57               |

Ces compositions donnent, pour les éléments, le rapport



La matière ulmique dont il s'agit est insoluble dans les dissolvants neutres et acides; elle se dissout en jaune brun dans les dissolutions alcalines, d'où les acides la reprécipitent à la manière de l'acide ulmique, dont elle possède la composition élémentaire; composition qui concorde avec la formule  $C^{24}H^{12}O^{12}$  que Malaguti assigne à l'acide ulmique.

**Sur quelques effets produits par des traces d'acide sulfureux dans l'atmosphère des villes: par M. G. WITZ.**

Dans la séance de l'Académie des Sciences du 15 décembre 1884, M. Onimus a appelé l'attention sur les variations de l'ozone de l'air ou, plus exactement, sur la diminution marquée de la quantité d'ozone répandu dans l'air, pendant la dernière épidémie cholérique.

A Marseille, pendant le mois de juillet 1884, mois pendant lequel l'épidémie a été la plus forte, la moyenne a été de 0,86, tandis qu'elle était de 2,17 en 1883.

A Paris, l'épidémie a atteint son maximum au mois de novembre; la moyenne ozonométrique constatée exactement à l'Observatoire de Montsouris est, cette année, de 0,44 tandis qu'elle est de 1,82 pour la même période en 1883.

Du 30 octobre au 15 novembre, quinzaine pendant laquelle la mortalité a été la plus considérable à Paris, la moyenne n'est même que de 0,27 en 1884 et presque de 2,00 pour la quinzaine correspondante en 1883.

Ce ne sont certes pas là de simples coïncidences.

L'auteur conclut donc que l'absence de l'ozone de l'atmosphère favorise l'éclosion de l'épidémie; tandis que la présence et surtout la *persistance* de l'ozone sont des conditions excellentes pour l'arrêter (1).

Chaque jour, à l'Observatoire de Montsouris, on dose l'ozone de l'air et les chiffres obtenus sont publiés régulièrement.

Au moyen d'aspirateurs, l'air traverse une solution faible d'arsénite alcalin qu'il transforme partiellement en arséniate, grâce à

(1) Il résulte cependant des recherches statistiques faites sur le même sujet par M. Pamard que la relation signalée n'a pu être constatée dans la ville d'Avignon, au moment de la dernière épidémie. Tout ce que l'on peut dire, c'est qu'à un abaissement notable de la quantité d'ozone contenue dans l'air correspondent une grande sécheresse et une forte élévation de la température.

(Séance de l'Académie de Médecine du 17 février 1885. Présidence de M. Bergeron.)

la présence d'iodure de potassium pur qui facilite la réaction oxydante. Un titrage avec une dissolution d'iode permet de préciser ensuite la quantité d'ozone.

Quelques remarques peuvent être faites au sujet de ces déterminations ozonométriques et des considérations qui en ont été déduites.

On sait que l'air des villes est beaucoup moins pur et moins ozoné que celui des campagnes ; je pense qu'il faut l'attribuer en grande partie à la présence inévitable de l'acide sulfureux ; la combustion de la houille sous toutes ses formes, principalement pendant les saisons froides, en dégage des quantités considérables dans l'atmosphère des agglomérations de foyers et d'usines ; Paris consomme environ un million de tonnes de houille par an.

Or, les chimistes savent que sous l'influence de l'ozone, l'acide sulfureux est rapidement transformé en acide sulfurique.

De là une cause importante de diminution de l'ozone dans l'atmosphère des villes et, en même temps une grande incertitude sur la signification des évaluations ozonométriques telles qu'elles sont pratiquées, à peu de distance des grands centres. Il y a là, surtout, deux forces antagonistes en lutte permanente et l'on paraît ne tenir compte que de l'une d'entre elles, quoique l'influence des vents régnants ait été constatée de longue date.

*L'Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour 1884* dit textuellement (p. 434) : « qu'il existe une relation constante entre la quantité d'ozone contenue dans l'air et la direction des vents. Quand les vents soufflent du nord-est à l'est-sud-est, en passant par le nord, la proportion d'ozone est très faible ; dans la région sud, au contraire, les vents nous arrivent chargés d'ozone, et en particulier ceux compris entre le sud et l'ouest. »

L'ozone décroît régulièrement dans les périodes où les vents polaires sont plus fréquents.

En sept années, on a constaté un maximum en février et mars ( $1^{\text{m}^{\text{gr}}},3$  dans 100 mètres cubes d'air) et un minimum en décembre ( $0^{\text{m}^{\text{gr}}},6$ ) ou parfois en janvier ( $0^{\text{m}^{\text{gr}}},9$ ). Ces proportions sont bien minimes.

Ne peut-on pas expliquer une partie de ces diverses remarques en tenant compte à la fois de la situation topographique de l'Observatoire de Montsouris, vers le sud de Paris, et de l'influence chimique de l'acide sulfureux provenant de cette grande région, lequel doit contrebalancer l'ozone de l'atmosphère ambiante ?



## 8 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sans doute les courants gazeux, dans certaines conditions locales, se pénètrent plus ou moins imparfaitement et l'on ne peut accepter sans réserves les conclusions déduites de nombreuses recherches antérieures relatives à l'acide carbonique de l'air.

On a dit à ce propos : Quoique les sources de divers gaz soient très variables sur la surface de la terre, leur diffusion dans l'atmosphère paraît uniforme. Gay-Lussac, Dumas et M. Reiset ont démontré qu'il existe pour l'acide carbonique de l'air un état d'équilibre permanent pour ainsi dire, autour duquel oscillent les variations dans une faible étendue, suivant les causes mises en jeu, les conditions de prise des échantillons, etc.

Pour le gaz acide sulfureux il en est nécessairement de même et les causes locales signalées doivent influencer notablement sur les déterminations ozonométriques.

On arriverait à rectifier dans une certaine mesure les dosages d'ozone dans l'air en employant un nombre suffisant d'observateurs, placés dans des points divers symétriquement espacés, et quelques-uns dans des stations suffisamment éloignées des grandes villes; en se servant simultanément des mêmes méthodes et en tenant grand compte de la direction et de la force des vents. La diminution régulière de l'ozone dans l'air des villes serait ainsi mise en évidence.

Quoi qu'il en soit, il nous paraît facile de spécifier certains effets produits par la présence de l'acide sulfureux dans l'atmosphère.

On a signalé déjà, — sans que je puisse me souvenir actuellement du nom de l'observateur, — que, dans les villes, la surface des marbres exposés à l'air se dépolit à la longue et se transforme superficiellement en *sulfate* de chaux; l'altération de métaux et d'alliages révèle également l'influence de l'acide sulfurique formé spontanément. Vers les pointes des paratonnerres le cuivre est énergiquement corrodé par le soufre existant dans l'atmosphère, s'il n'est recouvert d'une couche d'un métal inaltérable.

Enfin, je tiens de M. A. Houzeau, qui l'indique dans ses Cours, que des chimistes anglais ont trouvé dans les eaux *pluviales* de Manchester, jusqu'à un centigramme d'acide sulfurique par litre.

Je puis apporter une nouvelle preuve de la présence de l'acide sulfureux dans l'atmosphère des villes; cette preuve est assez originale et à la portée de tous les observateurs : je la crois iné-

dite. C'est la décoloration locale de certaines matières colorées minérales considérées généralement comme très stables.

Les affiches les plus communes, usitées souvent pour locations (1), sont imprimées sur papiers colorés uniformément sur une seule face en orange vif plus ou moins rouge, avec le *minium*, la *mine orange*, rarement avec des chromates de plomb basiques (2). Exposées au grand air, ces affiches pâlissent lentement et arrivent, parfois en quelques mois, à paraître imprimées sur papier presque entièrement blanc. Si l'on est d'abord tenté de l'expliquer par l'action prolongée des pluies, qui peuvent entraîner mécaniquement la couleur, on observe bientôt que celles qui se trouvent abritées, par des balcons ou autrement, se décolorent tout autant. La lumière solaire tend au contraire à foncer la nuance du minium vers celle de l'oxyde puce de plomb.

J'ai choisi des fragments d'affiches au minium décolorées à l'air libre à l'intérieur de la ville, pendant l'hiver (sur les palissades du marché Saint-Marc, à Rouen, côté est — exposition qui semble favorable à la décoloration), et les ai soumis à quelques essais très simples :

*a* Au contact d'un sulfure alcalin en solution on obtient immédiatement une tache noir-brun intense ;

*b* Avec une solution d'iodure de potassium additionnée d'acide acétique il se forme une tache jaune qui caractérise le plomb ;

*c* Une solution d'iodure d'amidon ne se décolore que très lentement au contact du papier d'affiche, mais la décoloration est rapide, au contraire, dès que la liqueur est acidulée ,

*d* Une solution d'amidon (rendue inaltérable par le chlorure de sodium) additionnée de 1/150 d'acide iodique cristallisé, développe sur le papier contenant de l'acide sulfureux une coloration qui atteint bientôt le bleu violet intense ;

*e* Enfin, un fragment du même papier ajouté dans un tube d'essai contenant du zinc décapé et de l'eau faiblement acidulée,

(1) A Rouen, où les observations ont été faites, l'emploi du papier orangé est général ; il n'en est pas de même à Paris : le papier blanc est le plus employé.

(2) Ces oranges sont plus chers et moins brillants ; ils paraissent d'ailleurs plus aisément attaquables encore aux vapeurs sulfureuses que les miniums.

On les distingue facilement des miniums en ce que l'acide chlorhydrique faible les jaunit avant de les décolorer ; l'acide nitrique étendu jaunit également, puis décolore les oranges de plomb, tandis qu'il vire les miniums au brun.

Les couleurs artificielles employées pour colorer en orange la *pâte* des papiers d'affiches sont notablement moins vives.

teintée en bleu pâle par du carmin d'indigo, décolore rapidement le liquide par l'agitation. Une minute suffit d'ordinaire, et en prenant simplement *un centimètre carré* de papier avec 3 centimètres cubes d'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, possédant l'intensité de coloration des cristaux de sulfate de cuivre, on parvient même à faire successivement plusieurs essais concluants avec un seul fragment.

Si l'on décante *aussitôt la décoloration obtenue*, la solution reprend progressivement la teinte bleue primitive, en une heure environ, au simple contact de l'air (1).

Cette dernière expérience est aussi nette et aussi sensible qu'elle est caractéristique : elle repose essentiellement sur la formation d'une cuve minuscule de Schutzenberger au moyen d'hydrosulfite ou d'acide hydrosulfureux ; aussi ne peut-elle réussir que lorsqu'on se trouve réellement en présence d'acide sulfureux.

Celui-ci se trouve en effet emmagasiné sur le papier d'affiche à l'état de *sulfite* de plomb, sel incolore et insoluble que l'eau acidulée décompose. — J'ai préparé ce sel à l'état de pureté, afin de contrôler sur quelques parcelles toutes les réactions décrites ci-dessus.

Il en résulte que, par l'action *très lente* mais continue de traces d'acide sulfureux dans l'atmosphère des villes manufacturières, et grâce aux alternatives de l'humidité, le peroxyde de plomb du *minium* qui colore certaines affiches est bien détruit et *sulfaté*, tandis que, simultanément, le protoxyde de plomb devenu libre se transforme en *sulfite* insoluble (2). — Tels sont les faits constatés chimiquement.

Si notre hypothèse est exacte les altérations des papiers colorés au minium seront donc moindres ou nulles à l'air des campa-

(1) La même expérience *sans* papier sulfité ne peut décolorer l'indigo qu'en exigeant plusieurs jours ; en outre, le liquide décoloré ainsi ne bleuit plus à l'air. Notons toutefois que si l'on prolongeait trop l'action avec l'hydrosulfite on risquerait aussi de ne plus régénérer la coloration bleue à l'air.

Lorsque l'eau est notablement acidulée, on remarque que la réduction va plus loin que l'acide hydrosulfureux et qu'il se dégage un peu d'hydrogène sulfuré.

(2) Le concours prolongé de l'humidité est nécessaire : ainsi une affiche imparfaitement collée sur une pierre brute (rue de Bièvre, à Paris), est décolorée uniformément (en avril) sauf aux plissements restée en saillie, qui sont encore d'un beau rouge orangé.

gues. C'est précisément ce que j'ai pu reconnaître sur une série d'affiches semblables (Fête à l'occasion des Courses de juin 1884), observées en février sur des murs au sud de Rouen et dans des conditions identiques.

Vers le Jardin-des-Plantes la décoloration du minium est très forte; elle s'atténue progressivement sur d'autres spécimens en s'éloignant plus au sud et n'est presque plus sensible pour les mêmes affiches exposées à trois kilomètres des premières, vers l'entrée du Champ de Courses.

Les papiers colorés au minium affichés à l'intérieur d'appartements de rez-de-chaussée, aux vitres des *débats* notamment, arrivent plus promptement encore au blanc pur, spécialement aux places qui se trouvent mouillées par l'eau de condensation. C'est à la combustion du gaz de houille, toujours incomplètement épuré, et au contact prolongé de la solution sulfureuse qui en résulte par le refroidissement de la nuit, qu'il faut attribuer ces effets (1).

Voici, comme exemple caractéristique, une affiche dont la décoloration complète, à certaines places, a été remarquée au bout de trois semaines d'exposition dans une pièce où un seul bec de gaz a brûlé pendant plusieurs heures chaque soir (à Déville).

Voici des résultats analogues obtenus avec le gaz de Rouen. —

Toutes les réactions décrites ont permis de constater nettement sur ces papiers la présence du *sulfite* de plomb.

Pour rechercher l'acide sulfureux dans une atmosphère quel-

(1) L'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz de la houille incomplètement épuré est transformé dans l'acte même de la combustion, non seulement en acide sulfureux, mais aussi, en partie, en *acide sulfurique*. Ce dernier se dépose avec un peu d'humidité et il attire lentement l'ammoniaque de l'atmosphère; il produit aussi des sulfates alcalins ou métalliques. — J'ai caractérisé très simplement l'acide sulfurique engendré ainsi, en le recueillant sur de grands fumivores, peu chauffés, au-dessus des bacs dits à *papillon*.

Quant à l'hydrogène sulfuré du gaz d'éclairage il provient des *pyrites* et des *sulfates* décomposés lors de la distillation de la houille, mais l'origine du soufre de la houille est elle-même remarquable. Il faut l'attribuer, d'après les recherches récentes de M. Dieulafoy (séance de l'Académie des Sciences du 2 février 1885, à ce que de nombreuses plantes de la formation houillère, arrivées vivantes jusqu'à nous, et en particulier celles qui constituent le groupe des *Equisétacées*, contiennent des proportions d'acide sulfurique beaucoup plus considérables que les autres plantes de l'époque actuelle; parfois leurs cendres renferment jusqu'à 14 0/0 d'acide sulfurique.

Le soufre et le sulfate de chaux qui existent en quantité dans toutes les houilles sont donc, d'après M. Dieulafoy, « des corps originaires qui ont fait

conque contenant de l'humidité, il faut y suspendre un ballon rempli de glace pendant le temps voulu pour recueillir une quantité suffisante d'eau de condensation. On peut alors procéder aisément aux recherches tant qualitatives que quantitatives.

Mais ces recherches peuvent être simplifiées lorsqu'il s'agit des appartements éclairés au gaz, quand il se produit par les nuits froides une condensation d'humidité sur les vitrages intérieurs. Rien de plus facile alors que d'y mettre en évidence et sur place la présence de l'acide sulfureux. Si l'on projette vers la partie supérieure des vitres des gouttes de solution d'iodure d'amidon d'une intensité moyenne, celles-ci se décolorent à mesure en se mélangeant aux gouttelettes condensées ; tandis qu'elles conservent leur teinte en coulant sur les places où il n'y a pas eu une condensation suffisante d'humidité. L'expérience peut être variée de diverses façons et elle fournit des résultats d'une grande sensibilité.

Des faits de cet ordre s'accomplissent également dans tous les phénomènes naturels où il se produit une condensation de l'humidité atmosphérique : brouillards, rosées, gelées blanches, givre, grêle (1), etc. ; j'ai été à même de le constater diverses fois au nord-ouest de Rouen, dans la vallée de Déville, où existent de nombreuses usines, — par la décoloration de solutions très faibles d'iodure d'amidon au moyen de l'eau condensée sous ces diverses formes.

C'est principalement en hiver et aux premières *gelées blanches* partie intégrante et nécessaire des plantes dont la décomposition a produit la houille. »

L'absence d'alcalis carbonatés dans les cendres de houille est une conséquence naturelle et forcée du grand excès de sulfate de chaux toujours contenu dans ces cendres. Les cendres des autres plantes de la période moderne renferment au contraire beaucoup d'alcalis carbonatés et fort peu de sulfates.

En résumé, les *sulfates* extraits des eaux naturelles par certains végétaux, réduits et immobilisés pendant la période houillère, puis modifiés finalement lors de l'utilisation de la houille, telle paraît être la principale provenance de l'acide sulfureux que nous rencontrons aujourd'hui en liberté dans l'atmosphère des villes manufacturières.

Notons enfin que la combustion des pyrites donne naissance à la fois à de l'acide sulfureux et aussi à une certaine quantité d'acide sulfurique, comme les expériences de M. Scheurer-Kestner l'ont démontré récemment.

(1) Petite grêle tombée en février et recueillie dans une large capsule de porcelaine.

De gros grêlons tombés en été n'ont eu inversement aucune action sur une solution d'amidon avec iodure de zinc pur.

que l'acide sulfureux dilué dans l'atmosphère se trouve entraîné et condensé avec de faibles quantités d'eau. Aussi éprouve-t-on souvent, vers cette époque, des accidents spéciaux dans la fabrication des étoffes teintes ou imprimées.

On sait que sous ces influences les noirs d'aniline s'altèrent par verdissage (1). Les gris et autres couleurs contenant du campêche, des bois rouges, même fixés par des moyens énergiques comme le vaporisage et le chromatage, s'affaiblissent à la longue en présence d'un peu d'acide sulfureux; pour celles-ci un nouveau vaporisage peut rétablir en grande partie la nuance primitive.

On sait aussi que l'acide sulfureux modifie lentement et affaiblit les matières colorantes végétales, celles des pétales des roses et des violettes, du tournesol, du vin, des jus de fruits, etc. Beaucoup de matières colorantes artificielles se trouvent altérées dans les mêmes conditions : j'ai mentionné autrefois les décolorations du violet de méthylaniline par l'acide sulfureux (*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, année 1877, p. 261), je me borne à citer encore un exemple assez curieux.

Pendant l'impression à la main, sur mousselines-laines, d'un vert très jaune formé d'*auramine* avec 1/40 de *vert brillant*, on remarqua qu'après quelques minutes de contact, il ne restait que du *jaune pur* sur l'étoffe de laine imprimée tandis que le doublier formé d'un drap de laine non blanchi restait imprégné d'un beau *vert*. — Le peu d'acide sulfureux retenu énergiquement par la laine lors du blanchiment, malgré tous les lavages, suffit à expliquer la décoloration momentanée du vert. On a d'ailleurs réussi à caractériser la présence de l'acide sulfureux sur la laine blanchie au moyen des réactifs ordinaires; toutefois le vert lui-même peut servir à la reconnaître.

Quant au contrôle direct de la décoloration des papiers recouverts de minium, je me suis assuré que les expériences de ce genre exigent un séjour *prolongé* dans une atmosphère limitée *très humide*, bien plus qu'une grande abondance de gaz sulfureux.

(1) C'est ainsi qu'on peut expliquer les effets de verdissage du noir d'aniline par impression occasionnés par la gelée. Voir *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, année 1879, p. 185, et année 1877, p. 263. J'ai signalé le *vert jaune* produit spécialement par l'action de l'acide sulfureux sur cette couleur dans la séance du comité de chimie du 27 juin 1873. Voir *même recueil*, année 1873, p. 76, et année 1876, p. 310.

En définitive, que les relations annoncées entre certaines épidémies et l'absence d'ozone dans l'atmosphère soient, par la suite, confirmées plus ou moins complètement, plusieurs faits n'en resteront pas moins établis dès à présent.

L'acide sulfureux existe normalement dans l'air des villes où l'on brûle de la houille, et sa présence correspond à une notable diminution de l'ozone atmosphérique ainsi qu'à une formation d'acide sulfurique.

Le gaz sulfureux se trouve accusé nettement dans l'atmosphère par la décoloration lente des papiers recouverts de minium qui sont affichés à l'air libre.

On le découvre, emmagasiné sur ces papiers, en partie à l'état de sulfite de plomb, sel facile à caractériser et à doser; il y existe en proportion inverse de la décoloration du minium.

De telle manière qu'un observateur pourrait déterminer, dans une certaine mesure, le coefficient de salubrité des endroits habités et des divers quartiers d'une ville, rien que par l'examen attentif d'affiches semblables, décolorées plus ou moins lentement, en tenant compte toutefois de leur orientation et des époques de l'année où elles sont restées exposées à l'air libre.

**Analyse de la brochantite artificielle; par M. ATANASESCO.**

Cette brochantite a été faite, en chauffant en tube scellé vers 200°, ou bien une solution de sulfate de cuivre avec de l'eau (M. Friedel), ou le sulfate avec de l'oxyde de cuivre.

J'ai tout d'abord constaté, chose qui m'a paru intéressante, que cette substance, ne commence pas à se déshydrater vers 150°, comme on l'avait cru jusqu'à présent; car, maintenue pendant plusieurs jours, d'abord dans l'air sec, ensuite à des températures, successivement croissantes, jusqu'à 320°, elle ne subit absolument aucune perte; ce n'est que dans le mercure en ébullition, qu'elle commence à perdre son eau, et même alors, avec une extrême lenteur; pour chasser complètement toute l'eau, et un peu plus vite, il faut aller jusqu'à la température d'ébullition du soufre; j'emploie pour cela une petite cornue en verre tubulée, dans la tubulure de laquelle pénètre un tube de verre, qui plonge seulement dans la vapeur du soufre maintenu constamment en ébullition; dans ce tube de verre, on descend à l'aide d'un fil de platine un autre petit tube, qui contient la substance.

Voilà comment j'ai opéré pour le dosage de l'eau.

J'ai dosé le cuivre à l'état d'oxyde, ou bien à l'état métallique par la pile (procédé de M. Riche).

Quant à l'acide sulfurique je l'ai toujours dosé à l'état de sulfate de baryte.

Voici les résultats de ces analyses.

I. Brochantite faite avec du sulfate de cuivre et de l'oxyde :

|                         |                                                                                                                     |                        |                                                                                                                     |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> analyse | $\left\{ \begin{array}{l} 10.57 \text{ H}_2\text{O} \\ 24.28 \text{ SO}_3 \\ 67.32 \text{ CuO} \end{array} \right.$ | 2 <sup>e</sup> analyse | $\left\{ \begin{array}{l} 10.36 \text{ H}_2\text{O} \\ 23.00 \text{ SO}_3 \\ 67.46 \text{ CuO} \end{array} \right.$ |
|                         | 102.17                                                                                                              |                        | 100.82                                                                                                              |

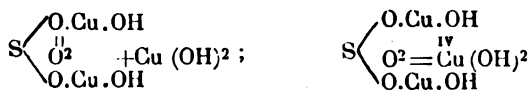
II. Brochantite faite avec du sulfate et de l'eau :

|                         |                                                                                                                     |                        |                                                                                                                     |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> analyse | $\left\{ \begin{array}{l} 10.47 \text{ H}_2\text{O} \\ 22.51 \text{ SO}_3 \\ 67.20 \text{ CuO} \end{array} \right.$ | 2 <sup>e</sup> analyse | $\left\{ \begin{array}{l} 10.39 \text{ H}_2\text{O} \\ 22.91 \text{ SO}_3 \\ 67.35 \text{ CuO} \end{array} \right.$ |
|                         | 100.18                                                                                                              |                        | 100.65                                                                                                              |

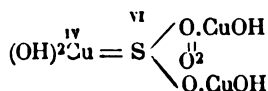
Outre cela j'ai fait encore un dosage isolé de cuivre à l'état d'oxyde; résultat : 67.40 et deux autres dosages de cuivre à l'état métallique par la pile ; résultat :  $\left\{ \begin{array}{l} 66.83 \\ 67.03 \end{array} \right.$

De ce qui précède, il ressort clairement, d'abord, que les deux brochantites, ne sont qu'un seul et même corps, et qu'on doit leur attribuer la même formule, et enfin, ce qui est essentiel, que l'eau de la brochantite doit être considérée, comme de l'eau faisant partie de la constitution intime de ce corps, c'est-à-dire comme eau de combinaison, et non comme eau de cristallisation, puisqu'elle ne se sépare qu'à une très haute température et que le corps se décompose lorsqu'il la perd.

D'après ces résultats je propose comme formule de l'une ou l'autre des deux brochantites, l'une des trois formules suivantes :



ou enfin :





16 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les nombres qui correspondent à l'une ou l'autre de ces trois formules et qui sont les suivants :

10.15  $\text{H}_2\text{O}$

22.56  $\text{SO}_3$

67.27  $\text{CuO}$

sont à peu près les mêmes que ceux que j'ai trouvés dans mes analyses.

(Laboratoire de M. Friedel. Paris, mai 1885.)

**Dosage du soufre dans les aciers, fers et fontes ;**  
par **M. J. PÉTER.**

La limaille ou tournure est attaquée par de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau. L'attaque faite sur 10 grammes de la matière à analyser est commencée à froid avec addition progressive de l'acide, puis terminée à l'ébullition de façon à chasser tout le gaz dégagé.

Celui-ci est recueilli dans une solution concentrée de permanganate de potassium (50 à 60 grammes par litre) placée elle-même dans une petite éprouvette à pied. Le barbotage au travers d'une couche de 10 centimètres de hauteur est suffisant pour l'absorption.

Dans ces conditions *tout* l'hydrogène sulfuré et une faible partie de l'hydrogène phosphoré sont oxydés. L'hydrogène silicié ne l'est pas.

Si la solution de permanganate est moins concentrée, on risque d'avoir un léger dépôt de soufre. Pour cette raison les différents modèles de tubes à absorption doivent être rejetés parce que le mélange des diverses parties du liquide étant incomplet il peut se former un dépôt de soufre dans la branche d'arrivée du gaz.

L'attaque terminée, on verse le permanganate dans une capsule, on lave le tube et l'éprouvette avec une vingtaine de centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, puis un peu d'eau distillée, et on fait bouillir le tout. Lorsqu'on est arrivé à une concentration suffisante, l'acide chlorhydrique attaque le permanganate en dégageant du chlore qui termine s'il y a lieu l'oxydation, la liqueur se décolore et on se trouve en présence d'une solution acide de chlorure de manganèse, contenant tout le soufre à l'état d'acide sulfurique. On étend la liqueur, on ajoute du chlorure de baryum et on dose à l'état de sulfate de baryum.

L'opération rapidement faite donne des résultats très exacts concordant complètement avec ceux obtenus par le procédé de M. Rollet ou par l'oxydation longue et minutieuse au moyen du chlorate et de l'acide chlorhydrique.

L'absence de silice est complète dans le précipité même, quand on analyse du ferro-silicium à 12 0/0 de silicium.

Si l'on a affaire à des fontes très riches en soufre (teneur dépassant deux millièmes), il vaut mieux ne prendre que 5 ou même 2 grammes de limaille et ajouter à la solution permanganique un peu de soude exempte de sulfates et assez concentrée pour ne pas trop étendre la liqueur.

**Sur le dosage des carbonates et bicarbonates par liqueurs titrées : par MM. R. ENGEL et J. VILLE.**

Nous avons signalé récemment (*Comp. rend.*, 20 avril 1885) un réactif indicateur nouveau ; le bleu C. L. B. de Poirrier qui permet le dosage alcalimétrique des bases libres en présence des carbonates alcalins. La solution de ce réactif reste bleu en présence des carbonates alcalins et rougit sous l'influence des bases caustiques.

Pour effectuer un dosage, on opère ainsi qu'il suit : A 10 centimètres cubes de la solution dans laquelle on veut doser la base libre en présence d'un carbonate, on ajoute 3 à 4 gouttes d'une solution au 2/1000<sup>e</sup> du réactif. La liqueur se colore en rose. En ajoutant de l'acide sulfurique titré, la liqueur demeure rose tant qu'il reste un excès de base. Vers la fin, la liqueur vire au violet et puis passe au bleu franc. C'est à cette teinte qu'il faut s'arrêter. Il suffit de faire ce dosage deux ou trois fois, pour effectuer les suivants avec autant de sûreté et de rapidité qu'un dosage alcalimétrique ordinaire avec le tournesol ou l'orangé n° 3 comme réactif indicateur. Il faut bien entendu opérer sur des liqueurs assez diluées pour que l'acide sulfurique titré ne détermine pas de dégagement d'acide carbonique.

La possibilité de doser nettement les alcalis libres en présence des carbonates alcalins, nous a conduit à un procédé commode de dosage des carbonates. Ce procédé consiste à déplacer, en vase clos, par de l'acide sulfurique, l'acide carbonique du carbonate et à l'absorber dans une quantité connue de potasse caustique titrée.

L'opération terminée, il suffit de titrer comme il a été dit plus haut la potasse caustique restée libre pour connaître, par diffé-

rence, la quantité de potasse qui s'est combinée avec l'acide carbonique et par suite le poids de l'acide carbonique.

Comme on le voit, ce procédé est analogue au procédé de dosage de l'ammoniaque par les liqueurs titrées. Aussi peut-on employer, pour déplacer l'acide carbonique du carbonate et l'absorber par la potasse caustique, l'un des appareils classiques qui servent au dosage de l'ammoniaque et notamment l'appareil de M. Schlœsing modifié par H. Sainte-Claire Deville.

Il est bon toutefois de se servir d'une cloche à douille munie de deux tubulures latérales, de manière à ce qu'on puisse remplacer l'air de la cloche par de l'air débarrassé d'acide carbonique, avant de faire agir l'acide sulfurique sur le carbonate. L'absorption de l'acide carbonique par la potasse titrée est complète au bout de 24 heures, si la quantité d'acide carbonique ne dépasse pas 5 à 6 décigrammes.

On peut doser également par liqueurs titrées l'acide carbonique en présence des bicarbonates alcalins, et les bicarbonates alcalins en présence des carbonates neutres.

A cet effet, on colore par 2 ou 3 gouttes du bleu Poirrier un certain volume de la solution, on y ajoute un volume de potasse caustique titrée connu et suffisant pour qu'après cette addition, il y ait au sein de la liqueur un excès de potasse caustique, ce qu'indique la coloration rouge que prend la liqueur. On dose alors, ainsi qu'il a été dit plus haut, l'excès de potasse caustique. La différence entre la quantité de potasse caustique ajoutée et l'excès trouvé est la potasse nécessaire pour fixer l'acide carbonique libre et transformer le bicarbonate en carbonate neutre. Si l'on détermine d'autre part, par un titrage alcalimétrique ordinaire, la quantité d'alcali carbonaté qui existe dans la liqueur primitive, on a toutes les données nécessaires pour calculer dans le premier cas l'acide carbonique libre, dans le second, la quantité de bicarbonate qui se trouve en présence du carbonate neutre.

**Études sur la digitaline. Nouvelle réaction ;**  
par M. Ph. LAFON.

Les difficultés que l'on rencontre pour caractériser la digitaline dans les recherches toxicologiques et pour effectuer sur certains produits vendus dans le commerce, sous le nom de digitaline, les phénomènes de coloration indiqués par les auteurs

comme propres à cette substance, nous ont engagé à entreprendre ce travail. Ces études nous ont amené à la découverte d'une réaction nouvelle qui nous semble digne d'intérêt.

1. Si l'on traite une trace de digitaline par un mélange d'acide sulfurique étendu d'alcool (acide sulfurique pur, 1 partie; alcool, 1 partie) et si on ajoute à ce mélange une goutte de perchlorure de fer étendu, on voit apparaître une belle coloration bleue, verdâtre; cette coloration persiste pendant plusieurs heures. Voici les conditions les plus favorables pour obtenir cette réaction: Opérer sur une très faible quantité de digitaline, un milligramme environ, ajouter une très faible quantité du mélange acide sulfurique et alcool (moins d'une goutte si c'est possible), bien incorporer le mélange avec un agitateur et chauffer légèrement jusqu'à apparition d'une teinte jaunâtre, ajouter enfin une goutte de perchlorure de fer étendu. La réaction s'accroît souvent avec le temps, par refroidissement.

En essayant cette réaction sur diverses sortes de digitaline que nous avons pu rencontrer dans le commerce, nous avons observé que ce phénomène de coloration était également intense et facile à produire sur les sortes de digitaline suivantes :

1° Digitaline cristallisée (Nativelle).

2° Digitaline cristallisée (Duquesnel).

3° Digitaline cristallisée (Mialhe).

4° Digitaline chloroformique du Codex (Homolle et Quévenne).

5° Digitaline amorphe du Codex (Duquesnel).

La même réaction a été toujours négative avec certains produits étrangers, notamment :

Avec la digitaline de Merck, de Darmstadt, dont le flacon porte la mention « Digitaline cristallisée ».

Même résultat négatif avec un second produit de cette même maison étiqueté. « Digitaline pure pulvérisée ».

II. Ce phénomène de coloration est propre à la digitaline. Nous avons en effet essayé la même réaction sur tous les alcaloïdes ou glucosides généralement usités en thérapeutique (quinine, strychnine, brucine, vératrine, cantharidine, caféine, santonine, morphine, codéine, narcéine, cocaïne, aconitine, etc., etc.) nous n'avons jamais pu obtenir un phénomène de coloration qui de près ou de loin pût être confondu avec celui de la digitaline, dans la même circonstance. On sait que la morphine en présence du perchlorure de fer produit une coloration bleue, mais

que la réaction n'a lieu qu'en solution sensiblement neutre. Dans le cas où nous expérimentons, c'est-à-dire dans un milieu très acide la morphine n'est jamais colorée par le perchlorure de fer.

En étudiant la sensibilité de cette réaction, nous avons pu observer que ce phénomène de coloration était encore très intense sur un milligramme de matière, très évident encore à un dixième de milligramme. Nous avons pu avec ce réactif caractériser très nettement la digitaline dans la moitié d'un granule, dosé à un quart de milligramme de digitaline cristallisée.

La réaction se retrouve non seulement sur la digitaline, mais encore sur toutes les préparations à base de digitale (teinture de digitale, poudre de digitale). C'est donc un réactif pour les recherches de la digitale dans les cas d'empoisonnements.

III. Surpris de cette façon singulière dont se comportent les diverses sortes de digitaline (d'origine française et d'origine allemande), nous nous sommes demandé si d'autres propriétés chimiques ou physiques pouvaient différencier les deux produits. Les réactions colorées fournies avec l'acide chlorhydrique concentré et l'acide sulfurique sont différentes dans les deux cas :

| Action de l'acide chlorhydrique.                      |                    | Action de l'acide sulfurique. |
|-------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 <sup>o</sup> Digitaline crist.<br>(Nativelle). . .  | Coloration verte.  | Coloration brun-noirâtre.     |
| 2 <sup>o</sup> Digitaline crist.<br>(Duquesnel). . .  | Id. Id.            | Id.                           |
| 3 <sup>o</sup> Digitaline crist.<br>(Mialhe). . . . . | Id. Id.            | Id.                           |
| 4 <sup>o</sup> Digitaline crist.<br>(Merck) . . . . . | Aucune coloration. | Color. d'un beau rouge.       |

La différence des deux sortes de digitaline se continue dans les phénomènes de solubilité.

1<sup>o</sup> Digitaline Nativelle — 100 centimètres cubes de chloroforme ont dissous 20 grammes de digitaline — le résidu chloroformique présente une blancheur remarquable ; à l'œil nu on distingue des cristaux de digitaline ; ce produit nous semble le plus pur des produits que nous avons expérimentés ;

2<sup>o</sup> Digitaline Duquesnel : 100 centimètres cubes de chloroforme ont dissous 16 grammes de digitaline ;

3<sup>o</sup> Digitaline cristallisée Merck de Darmstadt : 100 centimètres cubes de chloroforme ont dissous 0<sup>gr</sup>,16 de digitaline.

Ainsi nous nous trouvons en présence de deux sortes de digi-

taline bien opposées par leurs propriétés physiques et chimiques; chacun de ces produits pourra nettement se différencier au moyen du réactif que nous proposons aujourd'hui.

Rappelons qu'un récent travail de MM. Laborde et Duquesnel (1) vient d'établir que l'action physiologique de la digitaline est différente selon qu'on expérimente avec la digitaline d'origine allemande ou de fabrication française.

Sur les albuminoïdes et la coagulation des corps colloïdaux;  
par M. E. GRIMAUX.

Réponse à M. Gautier.

M. Gautier a récemment critiqué quelques-unes des vues que j'ai émises dans une Leçon faite devant la Société chimique sur les matières colloïdales et leur coagulation. Il me sera facile de lui démontrer que sa critique vise spécialement le texte de cette leçon, et qu'il ne paraît pas avoir une connaissance suffisante des recherches que j'ai publiées à ce sujet, et dont la leçon n'est qu'un résumé. Il semblerait à lire l'article de M. Gautier que j'ai élevé une théorie en dehors de toute expérience, car il ne tient pas compte des faits que j'ai découverts, et n'en fait aucune mention.

Deux points de ma conférence sont surtout visés par mon honorable contradicteur. Tout d'abord, il attaque la définition des matières albuminoïdes, que j'ai donnée en 1881, dans les *Comptes rendus* de l'Académie et en 1882, au *Bulletin de la Société chimique* en l'accompagnant de commentaires qui l'expliquent et la confirment. Il déclare cette définition tout à la fois inexacte et incomplète; c'est beaucoup à la fois. Incomplète, dit-il, parce que je n'aurais point tenu compte du noyau aromatique que renferment les albuminoïdes. Mais nous savons tous que ce noyau aromatique se révèle seulement à l'état de tyrosine dans les dédoublements, que la tyrosine est un acide amidé, et qu'elle se trouve ainsi comprise dans ma définition, et la preuve que ma pensée était bien telle, c'est que dans ce mémoire, j'ajoute cette phrase: « Pour obtenir « de véritables albuminoïdes, d'après cette théorie, il faudrait pré-

(1) LABORDE et DUQUESNEL, Les substances médicamenteuses considérées au point de vue de la pureté chimique et de l'activité physiologique. La digitaline. Novembre 1884 (*Journal de la Société de Biologie*).

LABORDE, La digitaline des hôpitaux de Paris (*Société de Biologie*, 14 novembre 1884).

« parer des produits de condensation renfermant tout à la fois, « les résidus des acides amidés, leucine, tyrosine (1), etc. »

La définition n'est donc pas aussi incomplète que veut bien le penser M. Gautier.

Elle est inexacte, dit M. Gautier, parce que les albuminoïdes ne sont pas tous des colloïdes, et qu'on connaît l'hémoglobine et la caséine de la noix de Para sous la forme cristallisée; mais l'hémoglobine est une combinaison d'un albuminoïde avec l'hématine (2), la caséine de la noix de Para est un dérivé magnésien; de plus ces substances ont le caractère des colloïdes de ne pouvoir pas cristalliser de leurs solutions et de ne pas traverser les membranes: l'hydrate ferrique et l'alumine solubles sont des colloïdes, ce qui ne les empêche pas de s'unir à d'autres corps pour former des dérivés cristallisés (3).

Si je compare la définition des albuminoïdes donnée par M. Gautier à la mienne, je n'y vois pas de différences essentielles; je dis colloïdes, il dit corps à poids moléculaires élevés; or, on attribue la propriété colloïdale des corps au poids élevé de leur molécule; il parle du noyau aromatique, j'ai dit acide amidé et j'ai indiqué que la tyrosine est un de ces acides. Était-ce bien la peine d'attaquer ma définition pour en donner quatre ans après, une nouvelle qui n'est que la traduction insuffisante de la mienne: car la définition de M. Gautier est incomplète; en omettant le mot « colloïdes » il oublie de marquer le caractère important des albuminoïdes d'être difficilement dialysables. Nous différons sur un seul point; je n'ai pas parlé de la présence du soufre auquel je n'ai pas attaché une importance fonctionnelle; l'acide acétique n'est-il pas un acide au même titre que l'acide thiacétique? Et de plus on range dans les congénères des albuminoïdes, des corps qui ne renferment pas de soufre, comme la mucine: dans l'article *putréfaction* de M. Gautier (supplément du *Dictionnaire de chimie*), je trouve cette phrase qui prouve que le soufre n'est pas l'élément indispensable d'un albuminoïde: « C'est une matière albumi-

(1) *Bull. Soc. Chim.* 1882, t. XLIII, p. 67.

(2) L'oxyhémoglobine ne doit pas être comptée au nombre des matières albuminoïdes. (Wurtz, *Chimie biologique*, p. 207.)

(3) Il y aurait lieu de se demander si les corps non dialysables appelés colloïdes par Graham, sont incristallisables par nature, ou bien parce que nous ne savons pas réaliser les conditions dans lesquelles ces corps à poids moléculaire élevé pourraient revêtir la forme cristalline.

« noïde qu'il a nommée mycoprotéine ; elle est  
« soufre et de phosphore » (1).

Si je défends ainsi ma définition des albuminoïdes réalisant des corps qui répondent à cette définition et je tiens ce résultat à grand honneur, la *première* *synthèse* corps ayant la même fonction chimique, constituant, en dire, des albuminoïdes élémentaires ; et j'ai dès lors, pour se rapprocher de ceux qui se trouvent dans la nature, atteindre peu à peu à leur complexité, il fallait souder des divers d'acides amidés ; c'est ainsi que l'an passé, j'ai un colloïde de synthèse, se coagulant par la chaleur en présence de sel marin, et renfermant des résidus de leucine et de tyrosine.

Puisque M. Gautier attache tant d'importance à l'existence d'un noyau aromatique, il reconnaîtra que je n'ai pas fait de différence entre les acides amidés de la série grasse et ceux de la série aromatique pour la production d'albuminoïdes élémentaires, car j'ai consacré une longue étude au dérivé de l'acide amido-benzoïque.

Le défaut de l'argumentation de M. Gautier, à mon avis, c'est qu'il ne pense pas à considérer les albuminoïdes et les collagènes comme remplissant une fonction chimique spéciale, et qu'il refuse d'y assimiler des corps de même fonction, mais n'existant pas dans la nature. Et pourtant, il reconnaîtra que l'éther tripropionique de la glycérine, qu'on ne trouve pas dans les organismes vivants, est un corps gras comme la butyrine ; les colloïdes azotés de synthèse sont des albuminoïdes au même titre que la tripropionine est un corps gras.

M. Gautier s'élève ensuite contre le rôle que j'attribue aux sels alcalins et à l'influence de la dilution dans le phénomène de la coagulation. Sans tenir compte des nombreux faits que j'ai publiés, il m'objecte une seule expérience qui lui est propre,

(1) Depuis que cette réponse a été rédigée ; j'ai eu connaissance du texte complet de M. Gautier. Il dit de plus que ma définition s'appliquerait aux uréides ; mais dès 1881, j'avais prévu cette objection et j'y répondais en disant : « Remarquons que ces deux caractères (état colloïdal et dédoublement) doivent être réunis pour que le corps obtenu se rapproche des substances protéiques, car il est divers corps cristallisés, qui se dédoublent en acide carbonique, ammoniac et acide amidé, comme l'hydantoïne, la lactylurée, la créatine, etc. » Il est donc évident que M. Gautier n'a pas tenu compte de ce mémoire le seul où j'ai exposé mes vues sur la nature des albuminoïdes, vues qu'il critique aujourd'hui d'après le texte de la leçon et qu'il aurait pu discuter dès 1881.



réalisée avec l'albumine du blanc d'œuf. J'ai pourtant montré que le colloïde amidobenzoïque exige d'autant plus de sel marin pour se coaguler qu'il est en solution plus étendue, que l'albumine diluée se comporte absolument comme le colloïde amidobenzoïque, et pouvant établir un parallélisme presque complet entre les réactions de ces deux solutions, j'ai été amené à penser que les conditions de la coagulation étant les mêmes, le phénomène était dû à des causes identiques.

M. Gautier attribue la coagulation du blanc d'œuf par les sels alcalins à des doubles décompositions opérées entre le sel précipitant et les sels calcaires de l'albuminoïde, mais cette explication qui vise seulement le blanc d'œuf, tombe devant ce fait que le colloïde amidobenzoïque, le colloïde leucique sont coagulés à chaud par le sel marin, alors qu'ils ne renferment ni sels de chaux, ni sels de magnésie.

Ainsi M. Gautier n'a qu'une expérience sur le blanc d'œuf et il généralise à tort les conclusions qu'il en tire, pour combattre ma théorie de la coagulation des colloïdes. Son expérience, qui pourrait recevoir une autre interprétation, ne peut infirmer les nombreux faits que j'ai présentés ; elle est du reste absolument contradictoire avec l'expérience suivante de M. Chevreul : « Après  
« avoir étendu un blanc d'œuf de 20 fois son volume d'eau, je l'ai  
« divisé en trois portions égales n<sup>os</sup> 1, 2, 3.

« *Portion n<sup>o</sup> 1.* — Elle a été évaporée dans le vide sec ; le  
« résidu, uni avec la proportion d'eau qu'il contenait dans le blanc  
« d'œuf, s'est dissous et a formé un liquide visqueux qui s'est  
« coagulé à 61°. D'où il suit : 1<sup>o</sup> qu'en augmentant la proportion  
« de l'eau dans un blanc d'œuf, l'albumine conserve la propriété  
« de se coaguler quand on la ramène par l'action du vide à son  
« premier degré de concentration ; 2<sup>o</sup> que l'on pourra désormais  
« s'assurer si un liquide animal qui ne se coagule pas par la cha-  
« leur, et qu'on soupçonne être de nature albumineuse, est réelle-  
« ment de l'albumine, en le faisant concentrer dans le vide et en  
« recherchant si le résidu qu'il laissera formera avec un peu d'eau  
« un liquide susceptible de se coaguler par la chaleur » (1).

M. Gautier me permettra donc de ne pas regarder comme suffisante, l'objection qu'il tire de son expérience ; l'albumine concentrée qu'il obtient renferme, dit-il, à peu près la même quantité

(1) Chevreul, *Annales de Chimie et de Physique*, 1821, 2<sup>e</sup> série, t. 19. p. 48.

relative de matières organiques, d'eau et de sel, mais il n'a pas fait la preuve que l'albumine concentrée par le froid renfermait la même proportion de ces corps, et que la glace enlevée ne renfermait pas de matières salines. Jusqu'à nouvel ordre, je préférerai l'expérience de M. Chevreul à celle de M. Gautier.

Pour me résumer, je rappellerai que le colloïde amido-benzoïque et l'albumine diluée exigent d'autant plus de sel marin pour se coaguler à chaud qu'ils sont plus dilués, ce sont là des faits d'expérience et je maintiens que la coagulation est fonction tout à la fois du rapport de l'eau, de la matière coagulable et de l'agent coagulant.

Quant au rôle des acides dans la coagulation des colloïdes, c'est un point que je n'ai pas visé dans mes communications ; M. Gautier suppose donc à tort que je regarde la précipitation de la caséine par l'acide acétique comme une déshydratation directe ; il y a là une action plus complexe, puisqu'il y a enlèvement d'alcali, formation d'un nouveau sel, puis précipitation, de même pour l'acide carbonique ; je lui ferai remarquer à ce propos que j'ai établi bien avant lui ce fait que l'acide carbonique restitue aux solutions incoagulables d'albumine diluée et de colloïde amido-benzoïque, la propriété de se coaguler par l'action de la chaleur, mais je n'ai pas cherché à en donner l'explication.

Chose curieuse, après avoir combattu mes idées sur le rôle déshydratant des sels, M. Gautier les admet comme siennes en rappelant qu'il a dit en 1873 dans son *Traité de Chimie physiologique* :

« On peut s'expliquer comment les sels alcalins et alcalino-terreux agissent dans les solutions des matières albuminoïdes qu'ils précipitent en modifiant sans doute les effets d'hydratation que ces substances sont aptes à subir. »

Cette hypothèse de M. Gautier, relative aux albuminoïdes naturels, j'en ai démontré la vérité en l'appliquant à tous les colloïdes minéraux ou organiques dont la dilution retarde la pectisation.

Quant à l'idée de M. Gautier sur la nature de la transformation des albuminoïdes en syntonines, M. Dumas l'avait déjà émise il y a plus de 30 ans, il considérait l'action du suc gastrique sur les albuminoïdes comme analogue à celle de la synaptase sur l'amidon ; cette prévision de M. Dumas a été confirmée par les belles recherches de M. Henninger sur les peptones.

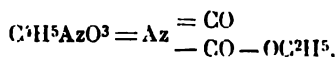
**Action de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potassium; par MM. WURTZ et HENNINGER (1).**

On chauffe au bain-marie au réfrigérant ascendant 25 grammes de cyanate de potassium finement pulvérisé avec 33 grammes d'éther chloroxycarbonique; le réfrigérant est terminé par un tube rempli de chlorure de calcium pour empêcher la rentrée de l'humidité. On maintient d'abord la température à 60° pour prévenir une réaction trop violente qui donnerait naissance à des produits bruns, puis après 24 heures on élève la température à 100°; l'opération exige quatre à cinq jours, même après ce laps de temps, il reste encore de l'éther chloroxycarbonique et du cyanate de potasse qui n'ont pas réagi.

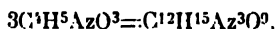
On observe en même temps un dégagement gazeux; les gaz recueillis dans des opérations faites en vases clos ont été examinés; ils sont formés pour la plus grande partie d'acide carbonique, mélangé de petites proportions d'oxyde de carbone et de chlorure d'éthyle.

Après quatre ou cinq jours, le contenu du ballon est coloré en jaune; on distille dans le vide l'excès d'éther chloroxycarbonique et l'on reprend le résidu par l'éther ordinaire qui laisse à l'état insoluble du cyanate de potasse, du chlorure de potassium et une petite quantité de cyanurate.

La solution étherée est distillée au bain-marie; elle laisse un résidu jaune sirupeux qui cristallise au bout de quelque temps; les cristaux sont purifiés par compression et par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi un corps fusible à 118-119°, le cyanate de carboxéthyle qui répond à la formule



ou plutôt à un polymère.

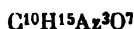


La réaction se passe dans le même sens, si l'on chauffe le

(1) Ce travail a été fait pour la plus grande partie en 1875. Les auteurs en avaient retardé la publication, parce qu'ils avaient l'intention de le compléter sur divers points. Après la mort de M. Wurtz, M. Henninger a repris cette étude, et en a fait connaître les résultats principaux au Congrès de 1884 de l'Association française pour l'avancement des sciences; il était sur le point de publier le mémoire quand la mort est venue le frapper à son tour. La présente note a été rédigée d'après les indications éparées dans divers cahiers d'expériences de M. Henninger.

cyanate de potasse et l'éther chloroxycarbonique en présence d'éther anhydre ; seulement il se forme en outre une petite quantité d'un corps fusible à  $107^{\circ}$   $C^{10}H^{15}Az^3O^7$ , et difficile à séparer du premier, mais qu'on obtient facilement dans d'autres conditions.

Si l'on emploie de l'éther aqueux, on constate, une fois la réaction terminée et l'éther chassé par distillation, que le résidu est sirupeux et ne cristallise que dans un mélange réfrigérant. Ce résidu est un mélange de deux corps, le corps  $C^{10}H^{15}Az^3O^7$ , fusible à  $107^{\circ}$ , et un corps  $C^6H^{11}AzO^4$ , la *carboxéthyl-uréthane*, fusible à  $49-50^{\circ}$ . Pour les séparer, on épuise la masse par l'eau froide à plusieurs reprises ; la portion insoluble qui cristallise après quelques jours est purifiée par expression et par plusieurs cristallisations dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion soit constant à  $107^{\circ}$ . Quant à la solution aqueuse, on l'évapore au bain-marie ; elle dépose d'abord une huile jaunâtre, en petite quantité, qui cristallise au bout de quelque temps en lamelles nacrées fondant à  $170^{\circ}$  ; ce corps n'a pas été examiné : la solution aqueuse laisse ensuite déposer des prismes striés, ressemblant aux cristaux d'urée et principalement formés du corps fusible à  $49-50^{\circ}$  ; enfin, les dernières eaux-mères fournissent un nouveau dépôt, mélange du corps précédent et du corps



fusible à  $107^{\circ}$ . On peut les séparer complètement par de nouvelles cristallisations dans l'eau, mais il est plus facile d'obtenir le corps  $C^6H^{11}AzO^4$  fusible à  $49-50^{\circ}$  en distillant dans le vide le résidu total de l'évaporation de la solution aqueuse ; le corps  $C^6H^{11}AzO^4$  passe à  $144-145^{\circ}$  sous une pression de 20 millimètres.

Dans une préparation, où l'on avait chauffé plus longtemps, pendant 5 heures, on a aussi obtenu un nouveau corps, fusible à  $123^{\circ}$ , renfermant  $C^{11}H^{15}Az^3O^7$ .

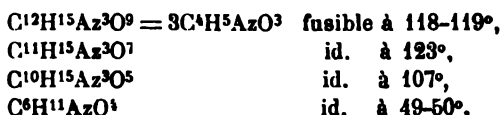
Enfin, quand on chauffe en vases clos, à une température élevée,  $200^{\circ}$ , le mélange d'éther chloroxycarbonique et de cyanate de potassium, le seul produit de la réaction est un corps cristallisé en belles aiguilles prismatiques, fondant à  $94-95^{\circ}$ , présentant les propriétés et la composition (1) de l'éther cyanurique  $(COAzC^2H^5)^3$ .

(1) Analyse. Matière : 0,2254. A. carbon. : 0,4175. Eau : 0,1473.

|             | Trouvé. | Calculé $(COAzC^2H^5)^3$ |
|-------------|---------|--------------------------|
| C . . . . . | 50.31   | 50.70                    |
| H . . . . . | 7.25    | 7.00                     |
| Az. . . . . | »       | 19.77                    |

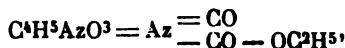
28 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

L'action de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potasse fournit donc la série de corps suivants :



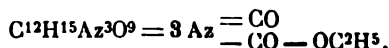
*Cyanate de carboxéthyle.* — Ce corps, fusible à 118-119°, est en belles lames rhombiques, incolores, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant. L'eau ne le dissout qu'en petite quantité, l'éther en forte proportion; il est encore plus soluble dans le chloroforme.

Sa composition est représentée par la formule simple

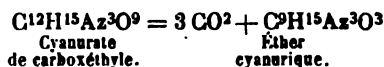


qui en fait un cyanate de carboxéthyle (1).

Mais d'après sa réaction et la composition des autres corps qui se forment avec l'éther chloroxycarbonique et le cyanate de potassium, il doit être représenté par une formule triple et considéré comme un cyanurate :



Chauffé à 100° avec de l'eau, ou soumis à la distillation, il se transforme en éther cyanurique en perdant de l'acide carbonique.



Corps  $\text{C}^{11}\text{H}^{15}\text{Az}^3\text{O}^7$ . — Il fond à 123°; il ressemble au

(1) Analyses :

- I. — Matière : 0.2180. A. carb. : 0.3388. Eau : 0.0911  
 II. — Matière : 0.2437. A. carb. : 0.3780. Eau : 0.1046.  
 III. — Matière : 0.2208. Azote : 24°,2 à 763°,5, et 15°2.  
 IV. — Matière : 0.2498. Azote : 26°,4 à 756° et 9°4.

|                   | Trouvé |       |       |       | Calculé                            |
|-------------------|--------|-------|-------|-------|------------------------------------|
|                   | I      | II    | III   | IV    | $\text{C}^4\text{H}^5\text{AzO}^3$ |
| Carbone. . . . .  | 42.27  | 42.30 | "     | "     | 41.74                              |
| Hydrogène . . . . | 4.62   | 4.77  | "     | "     | 4.34                               |
| Azote . . . . .   | "      | "     | 12.88 | 12.62 | 12.17                              |
| Oxygène. . . . .  | "      | "     | "     | "     | 41.74                              |
|                   |        |       |       |       | <hr/> 100.00                       |



# 80. MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE...

cyanate carboxéthylque et de deux molécules de cyanate d'éthyle :

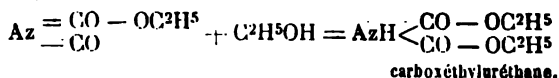


C'est un cyanurate diéthyl-carboxéthylque. Par l'action de la chaleur, il perd, comme les précédents, de l'acide carbonique et fournit de l'éther cyanurique. Ces trois corps forment, avec l'éther cyanurique, une série continue différant par  $n CO^2$ , et leur existence est une preuve de la formule triple adoptée pour l'acide cyanurique :

|                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| Cyanurate tricarboxéthylque .... | $C^{12}H^{15}Az^3O^9$ |
| Cyanurate éthyl-dicarboxéthylque | $C^{11}H^{15}Az^3O^7$ |
| Cyanurate diéthyl-carboxéthylque | $C^{10}H^{15}Az^3O^5$ |
| Cyanurate triéthylque.....       | $C^9 H^{15}Az^3O^3$   |

*Carboxéthyl-uréthane*.  $C^6H^{11}AzO^4$ . — C'est le corps fusible à 49-50° qui s'obtient dans l'action de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potassium en présence de l'éther aqueux. Il est en longs prismes ressemblant aux cristaux de nitre ou d'urée; il fond à 49-50°, bout à 226° sans décomposition, sous une pression de 760 millimètres, et à 144-145°, sous une pression de 20 millimètres.

Il appartient à une autre série que les corps précédents et constitue la carboxéthyl-uréthane (1); il résulte de l'action de l'alcool contenu dans l'éther ordinaire sur le cyanate carboxéthylque,

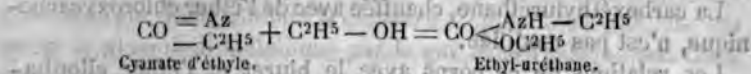


(1) Analyses :

- I. — Matière : 0.2390. A. carb. : 0.3924. Eau : 0.1521.
- II. — Matière : 0.2284. A. carb. : 0.3739. Eau : 0.1468.
- III. — Matière : 0.2388. A. carb. : 0.3933. Eau : 0.1474.
- IV. — Matière : 0.2754. Azote : 21°6. Pression : 763. Temp. : 18°7.
- V. — Matière : 0.3148. Azote : 21°3. Pression : 760. Temp. : 22°.

|               | Trouvé. |       |       |      |      | Calculé.         |
|---------------|---------|-------|-------|------|------|------------------|
|               | I       | II    | III   | IV   | V    | $C^6H^{11}AzO^4$ |
| Carbone . . . | 44.78   | 44.52 | 44.91 | "    | "    | 44.72            |
| Hydrogène . . | 7.06    | 7.14  | 6.86  | "    | "    | 6.83             |
| Azote . . . . | "       | "     | "     | 9.06 | 8.73 | 8.70             |
| Oxygène . . . | "       | "     | "     | "    | "    | 30.75            |
|               |         |       |       |      |      | 100.00           |

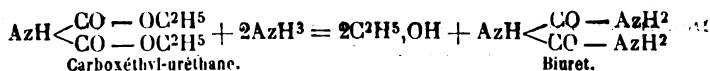
de même que l'éthyl-uréthane se forme dans l'action de l'alcool sur le cyanate d'éthyle (Wurtz).



L'action de l'alcool contenu dans l'éther aqueux est démontrée par ce fait que, si l'on chauffe un mélange d'alcool absolu, d'éther chloroxycarbonique et de cyanate de potassium, la carboxéthyl-uréthane est le *seul produit de la réaction*.

La constitution de ce corps est démontrée par un autre mode de formation et par ses réactions: en effet, il prend naissance quand on chauffe en vase clos de l'uréthane avec de l'éther chloroxycarbonique à 115-120° pendant 20 heures (24 gr. d'uréthane et 34 gr. d'éther chloroxycarbonique). Il se forme en même temps beaucoup d'acide carbonique et de chlorure d'éthyle qu'on laisse échapper en ouvrant les tubes de temps en temps; on épuise par l'éther qui laisse 4<sup>gr</sup>,50 de chlorhydrate d'ammoniaque, on chasse l'éther ordinaire et on distille dans le vide. On recueille d'abord un peu de carbonate d'éthyle, entre 90 et 110° une quantité notable d'uréthane non attaquée, entre 110-120°, de nouvelle uréthane, entre 120-140°, un liquide oléagineux qui ne se solidifie pas après 2 mois et entre 140-150°, un liquide oléagineux déposant des cristaux, qu'on purifie par compression et par cristallisation dans l'alcool, et qui ont été identifiés avec la carboxéthyl-uréthane par leur aspect, leur point de fusion et leur composition (1).

De plus, la carboxéthyl-uréthane, traitée par l'ammoniaque aqueuse à 100°, se dédouble nettement en alcool et en biuret, fusible à 190°.



Elle se comporte comme une amide et donne un sel d'argent

(1) Analyses :

I. — Matière : 0.2516. A. carb. : 0.4071. Eau : 0.1531.

II. — Matière : 0.2280. Azote : 22<sup>cc</sup>6. Pression : 765.8. Temps. 21°.

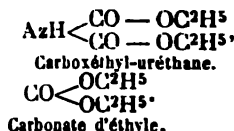
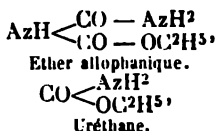
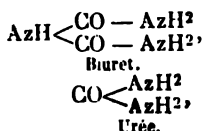
|               | Trouvé. |      | Calculé. |
|---------------|---------|------|----------|
|               | I       | II   |          |
| Carbone. . .  | 44.13   | »    | 44.73    |
| Hydrogène . . | 6.80    | »    | 6.83     |
| Azote . . . . | »       | 8.99 | 8.70     |
| Oxygène. . .  | »       | »    | 39.75    |
|               |         |      | 100.00   |



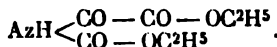
cristallisé en cubes  $C^6H^{10}AzO^4, Ag$ , qui s'altère lentement à 100° en noircissant (1).

La carboxéthyluréthane, chauffée avec de l'éther chloroxycarbonique, n'est pas modifiée.

Les relations de ce corps avec le biuret et l'éther allophanique sont analogues à celles du carbonate d'éthyle avec l'urée et l'uréthane.



La carboxéthyl-uréthane est analogue au corps obtenu par M. Salomon (2) en faisant réagir le chlorure d'éthyl-oxalyle sur l'uréthane, et qui renferme



## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les dissolutions des liquides inséparables par distillation ; par M. D. KONOVALOFF (3).

L'impossibilité de résumer d'une manière intelligible cet assez long mémoire de mécanique chimique nous fait un devoir de le signaler à l'attention des lecteurs spéciaux et de rappeler en même temps que les principales conclusions de ce travail se trouvent consignées dans la correspondance russe de M<sup>ue</sup> Davidoff (*Bull.* t. 41, p. 553).

T. S.

Densité de vapeur du chlorure de glucinium ; par MM. L.-F. NILSON et O. PETTERSON (4).

M. V. Meyer a renoncé à prendre la densité de vapeur du chlorure de glucinium, ayant cru remarquer que ce corps perd du

(1) Analyses :

I. — Matière : 0.280. Argent : 0.1102.

II. — Matière : 0.3112. Argent : 0.1216.

Trouvé

Calculé  $C^6H^{10}AzO^4, Ag$ .

Argent. . . . . I 39.08

II 39.07

40.3

(2) *Journal für praktische Chemie* ; nouvelle série, t. 9, p. 200.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1531.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 987.

chlore, même dans une atmosphère d'azote. Les auteurs ont reconnu que cette perte de chlore n'est due qu'à l'action de l'oxygène de l'air. Pour obtenir le chlorure de glucinium pur, ils ont traité le glucinium métallique par le gaz chlorhydrique sec. C'est une masse d'un blanc parfait composée de petits cristaux quelquefois transparents. Il fond beaucoup plus bas que ne l'indique M. Carnelley (entre 585 et 617°) (1); mais les auteurs n'ont pu établir le point de fusion exact, ayant toujours opéré dans des vases de platine. La préparation avait été effectuée dans un tube de platine, engagé dans un tube de verre, et le glucinium n'avait été chauffé qu'après que tout l'air eut été expulsé par le gaz chlorhydrique à froid. La pureté du chlorure a été constatée par l'analyse (dosage du chlore et réduction du chlorure par l'hydrogène, puis pesée du métal réduit).

La densité de vapeur a été prise par la méthode du déplacement, en opérant dans une atmosphère de  $\text{CO}_2$  sec et pur. Nous ne pouvons ici décrire la disposition adoptée par les auteurs, et nous devons nous borner à indiquer les résultats obtenus. Nous signalerons seulement que les vapeurs du chlorure de glucinium attaquant le verre et la porcelaine, les auteurs ont opéré dans un tube de platine.

Une opération effectuée à 490° a donné pour la densité de vapeur le nombre 6, 7, mais l'observation était incertaine; à 520°, la densité trouvée était de 4,174. Quatre observations faites à 686-812° ont donné les nombres 2,853 — 2,926 — 2,753 — 2,793. Ces derniers nombres conduisent nettement à la formule  $\text{GlCl}_2$ , qui exige 2,770 (avec le poids atomique  $\text{Gl} = 9,10$ ). Cette conclusion est opposée à celle tirée antérieurement par les auteurs de la chaleur spécifique du glucinium, qui conduit au poids atomique 13,65 et à la molécule  $\text{Gl}_2\text{O}_3$  pour l'oxyde. Dans ce cas donc, les lois de Dulong et Petit et d'Avogadro conduisent à des conclusions opposées.

ED. W.

**Sur la densité de vapeur du chlorure ferreux ;**

par M. Victor MEYER (2).

Les résultats auxquels sont arrivés MM. Nilson et Petterson

(1) Dans une note publiée à ce sujet (*Berichte*, t. 17, p. 1357), ce savant fait remarquer que le point d'ébullition et le point de fusion du chlorure de glucinium sont très voisins et que ce corps paraît se volatiliser déjà avant son point de fusion. Il entre à cet égard dans quelques détails sur les déterminations qu'il a effectuées des divers points de fusion.

ED. W.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1335.

pour la densité de vapeur du chlorure de glucinium, en prenant la précaution d'opérer dans des tubes de platine au lieu de verre ou de porcelaine, ont conduit l'auteur à soumettre de nouveau à l'expérience le chlorure ferreux.

Du chlorure ferreux parfaitement pur et sublimé dans un courant de gaz chlorhydrique sec a été chauffé dans un tube en verre peu fusible, traversé par un courant de gaz azote. A côté des lamelles de chlorure ferreux sublimé, on remarquait un léger sublimé de chlorure ferrique, ce qui tient sans doute à une dissociation :



Ce phénomène ne se produit pas lorsque la sublimation a lieu dans le gaz chlorhydrique. C'est dans ces conditions que l'auteur en a pris la densité de vapeur, en recueillant sur le mercure le gaz déplacé par la vapeur du chlorure; l'opération a été conduite dans un vase de porcelaine (l'exactitude de la méthode a été vérifiée par une expérience sur le chlorure mercurieux). La température nécessaire pour une volatilisation rapide du chlorure ferreux est le rouge-jaune. La densité observée a été trouvée égale à 6,67—6,38, chiffres intermédiaires entre ceux exigés par  $\text{FeCl}^3$  et par  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4$ , soit 4,39 et 8,78. Cela tend à montrer qu'à basse température la formule du chlorure est  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4$ , et à une température élevée  $\text{FeCl}^3$ .

MM. V. Meyer et Zublin sont arrivés au même résultat pour le chlorure stanneux.

La vapeur du chlorure ferreux pouvant exercer une action sur la porcelaine, l'expérience reste à répéter dans un tube de platine.

ED. W.

### CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur les précautions à observer dans l'analyse organique élémentaire des substances sulfurées volatiles; par MM. Victor MEYER et O. STADLER (1).

Lorsqu'il s'agit de doser l'azote, par la méthode de Dumas, dans une matière organique volatile à la fois azotée et sulfurée, il convient, d'après les auteurs, d'effectuer la combustion avec une extrême lenteur, après avoir chargé le tube d'une longue

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1570.

colonne de chromate plombique. En outre le gaz recueilli doit être examiné au point de vue d'une teneur éventuelle en oxyde de carbone.

Ces recommandations sont suggérées aux auteurs par les résultats de trois combustions successives d'une huile volatile sulfurée qui, par suite de son mode de formation, pouvait en outre renfermer de l'azote. La première analyse, à laquelle la volatilité de la substance avait imprimé une marche un peu trop rapide, avait fourni un volume gazeux correspondant à environ 14 0/0 d'azote. La seconde, d'une allure notablement plus lente, n'avait donné que quelques centimètres cubes de gaz dénotant une teneur de 3,1 0/0 d'azote. Dans la troisième enfin, conduite avec une extrême lenteur dans un tube chargé d'une longue colonne de chromate de plomb, on n'avait recueilli que des traces insignifiantes d'un gaz non absorbable par la potasse. Ainsi la substance n'était pas azotée ; quant au gaz obtenu dans les deux premières analyses, il fut reconnu pour de l'oxyde de carbone, car il brûlait avec une flamme bleue et était complètement absorbable par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

Les auteurs croient devoir attribuer ces résultats étranges à la richesse en soufre et à la grande volatilité de la substance : une expérience directe leur a montré en effet qu'une formation accidentelle d'anhydride sulfureux pouvait provoquer la réduction de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone, en présence du cuivre incandescent.

T. S.

**Réaction du peroxyde d'hydrogène ;** par M. Moritz TRAUBE (1).

La réaction si sensible, signalée par Schœnbein, pour le peroxyde d'hydrogène et reposant sur l'action de l'iodure de potassium ou de zinc, en présence de l'amidon et du sulfate ferreux, n'est applicable que lorsque la solution est neutre. L'addition préalable d'une trace de sulfate de cuivre permet de l'utiliser dans le cas de liqueurs acides. Pour cela, à 6 ou 8 centimètres cubes d'une eau renfermant du peroxyde d'hydrogène, neutre ou acide, on ajoute de l'iodure de zinc amidonné, puis 1 à 4 gouttes, au plus, d'une solution de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  à 2 0/0, puis quelques gouttes de sulfate ferreux à 0,5 0/0 : la coloration bleue est immédiate ou se produit après quelques secondes. Il est essentiel d'ajouter le sulfate de cuivre avant ou en même temps que le sulfate ferreux. L'action

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1062.

du sulfate de cuivre tient à la formation d'iodure cuivrique qui, ainsi que le constate l'auteur de la note suivante, est stable en solution très étendue.

ED. W.

### CHIMIE MINÉRALE.

#### Action du peroxyde d'hydrogène sur les molybdates ;

par M. C. BAERWALD (1).

On sait, d'après M. Werther et M. Schöenn, que la solution des molybdates est colorée en jaune par le peroxyde d'hydrogène acide. En évaporant un semblable mélange, obtenu avec le molybdate d'ammonium du commerce, l'auteur a obtenu de gros cristaux d'un jaune citron renfermant :

| MoO <sub>3</sub> | AzH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> | H <sub>2</sub> O (par différence) |
|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 79,54            | 7,83             | 3,13                          | 10,00                             |

Les cristaux appartiennent au type clinorhombique. Inclinaison = 74°, 32'. Rapport des axes 1,4727 : 1 : 1,0268. Les molybdates de potassium, de sodium, de magnésium donnent des combinaisons analogues.

ED. W.

#### Sur l'iodure cuivrique ; par M. Moritz TRAUBE (2).

On admet généralement que l'iodure cuivrique ne peut pas exister. Mais, ainsi que le fait voir l'auteur, cette non-existence n'est pas fondée lorsqu'on atteint un certain degré de dilution. Une solution d'iodure de potassium, à 0,25 0/0, additionnée d'une solution de sulfate de cuivre à 1 0/0, n'abandonne de l'iodure libre qu'après 1 heure environ. Une solution de 1 kilogramme à 0,05 0/0 reste au contraire parfaitement limpide, encore après 24 heures, et le mélange ne bleuit pas l'amidon, même après addition d'acide sulfurique.

Si l'on mélange une solution de 0<sup>sr</sup>,4 d'iodure de potassium dans 400 centimètres cubes d'eau, avec 0<sup>sr</sup>,3 de sulfate de cuivre cristallisé, dissous aussi dans 400 centimètres cubes d'eau, on obtient un mélange limpide, de couleur verdâtre, en masse et offrant les réactions des sels cuivriques. Avec des solutions plus concentrées, on observe la réaction connue, séparation d'iodure cuivreux et d'iode ; mais si l'on ajoute de l'eau à un sem-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1203.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1064.

blable mélange, le précipité disparaît lentement et la solution renferme alors de l'iodure cuivrique  $\text{CuI}^2$ . Cette solution est légèrement acide, elle n'est pas altérée par l'ébullition, mais perd de l'iode par l'évaporation.

On obtient encore une semblable solution en faisant digérer de l'iodure cuivreux en excès avec une solution aqueuse d'iode, puis filtrant. Ces solutions deviennent opalines par l'addition de  $\text{AzO}^3\text{Ag}$ , et après quelques heures, il se sépare un précipité gélatineux; ce précipité est immédiat et floconneux, si l'on ajoute de l'ammoniaque ou de l'acide azotique au mélange.

La solution d'iodure cuivrique ne bleuit pas l'empois d'amidon; cette réaction ne se manifeste qu'après addition de  $\text{H}^2\text{O}^2$  et de sulfate ferreux, même lorsque la solution est très acide. ED. W.

**Sur l'oxysulfure de sélénium ; par MM. Edw. DIVERS  
et MASACHIKA SHIMOSÉ (1).**

L'oxysulfure de sélénium vert  $\text{SeSO}^3$ , décrit par R. Weber, se produit lorsqu'on arrose le sélénium en partie avec de l'anhydride sulfurique liquide : il se forme d'abord un liquide vert qui, après peu de temps, se prend en une masse cristalline, devenue infusible. Il se transforme lentement à la température ordinaire, en devenant incolore. Chauffé à  $40^\circ$ , il commence à se décomposer en émettant du gaz sulfureux et en devenant brun; néanmoins, la décomposition n'est active que vers  $120^\circ$ ; la couleur passe alors au jaune et le produit diminue de volume. Si l'on élève davantage la température, la couleur passe à l'orangé, pour devenir finalement celle du sélénium; le résidu est alors formé de sélénium et d'anhydride sélénieux. L'analyse du produit jaune montre qu'il constitue simplement une modification impure de l'oxysulfure vert; celui-ci est mélangé de 13 à 14 0/0 d'anhydride sélénieux et d'une quantité plus variable de sélénium. Dans la décomposition partielle éprouvée par l'oxysulfure, l'anhydride sulfurique agit comme oxydant, suivant l'équation :



*L'oxysulfure de tellure*, que les auteurs ont fait connaître antérieurement, est décomposé par l'eau en tellure libre et acide sulfurique; mais, en même temps, ces corps réagissent en partie l'un sur l'autre pour donner les acides tellureux et sulfureux.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 858 à 865.



des vapeurs orangées qui se condensent en gouttes. Néanmoins, on ne peut le soumettre à une véritable distillation car il se dissocie en sélénium et en chlorure plus élevé. Le chloroforme dissout le chlorure  $\text{Se}^2\text{Cl}^2$ , mais en précipitant d'abord du sélénium, qui se redissout ensuite par l'agitation. La benzine se comporte de même; le sulfure de carbone dissout abondamment le chlorure  $\text{Se}^2\text{Cl}^2$ . L'eau, l'alcool, l'éther le décomposent lentement. Si l'on agite avec de l'eau la solution sulfocarbonique, il se précipite du sélénium.

Le chlorure  $\text{Se}^2\text{Cl}^2$  se dissout dans l'acide sulfurique fumant. Il ne dissout que très peu de soufre. Il est décomposé par le mercure et par l'argent.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**De l'action du chlorure d'aluminium sur le mélange d'un alcool gras avec le chlorocarbonate d'éthyle; par M. Br. PAWLEWSKI (1).**

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de phénol et de chlorocarbonate d'éthyle on obtient le carbonate de phényle-éthyle. L'auteur en appliquant cette réaction aux alcools gras a obtenu des résultats analogues.

Dans un mélange de chlorocarbonate d'éthyle et d'alcool propylique on fait tomber peu à peu du chlorure d'aluminium, le chlorure se dissout, le liquide s'échauffe et finit même par bouillir. On arrête alors l'opération et on laisse reposer plusieurs jours. Quand tout s'est pris en masse, on chauffe au bain-marie; une réaction vive se déclare avec dégagement de  $\text{HCl}$ . On traite par l'eau, il se sépare un liquide huileux dont la majeure partie distille vers  $145^\circ$ . L'analyse montre que ce corps est le carbonate d'éthyle-propyle  $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}.\text{COOC}^2\text{H}^5$ .

G. LESER.

**Sur la fluorescéine pyrotartrique; par M. Edv. HJELT (2).**

On obtient aisément la fluorescéine de l'acide pyrotartrique en chauffant vers  $150^\circ$  un mélange d'acide pyrotartrique (5 parties),

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1205.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1280.



de résorcine (9 parties) et d'acide sulfurique (18 parties). Le produit de la réaction est traité à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique et, après filtration, neutralisé par l'ammoniaque. La matière colorante, qui se précipite sous la forme d'une poudre rouge-brun, est facile à purifier par dissolution dans l'acide chlorhydrique ou cristallisation dans l'alcool. L'analyse lui assigne la composition  $C^{17}H^{16}O^6$ . C'est un corps peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides étendus. Ses solutions alcalines, qui sont rouges à l'état concentré, présentent à l'état dilué une belle fluorescence jaune-verdâtre et une bande d'absorption correspondant aux longueurs d'onde  $505\mu\mu$  —  $478\mu\mu$  (sous l'épaisseur de 1 millimètre). En solution ammoniacale la matière colorante donne avec le sulfate de cuivre un précipité brun constitué par un sel de cuivre basique.

Lorsqu'on traite la solution chlorhydrique de la matière colorante par l'eau de brome, on obtient un précipité rouge, floconneux, de *pyrotartryléosine*  $C^{17}H^{12}Br^4O^6$ , dont les solutions alcalines étendues présentent une teinte rosée et une faible fluorescence. Ce corps donne un sel de cuivre basique de couleur rouge brun.

T. S.

**Sur quelques dérivés de l'acide iséthionique (ou acide hydroxéthane-sulfonique) ;** par M. Rich. MUEBNER (1).

L'auteur, au début de son mémoire, étudie d'abord à fond l'action de l'anhydride sulfurique sur l'éther pour voir par quel mé-

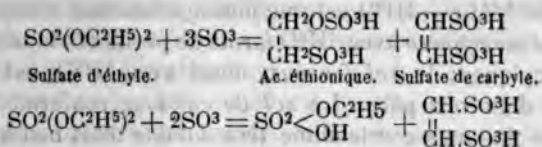
canisme l'acide iséthionique  $\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ CH^2SO^3H \end{array}$  prend naissance. On sait

que le produit de la réaction fournit 2 couches lorsqu'on y ajoute de l'eau : une couche aqueuse et une couche éthérée qui, si l'éther n'est pas en trop grand excès, gagne le fond. La couche aqueuse renferme de l'acide éthionique qui, par l'ébullition se convertit en acide iséthionique. Quant à la couche éthérée dense, elle est neutre après un lavage suffisant et est principalement formée de *sulfate d'éthyle* (83,7 0/0) avec un peu d'*éthionate* (12,3 0/0) et de *méthionate d'éthyle* (4 0/0.)

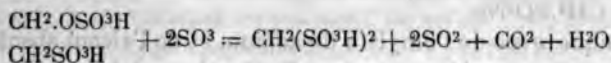
Le premier produit formé par l'action de  $SO^3$  sur l'éther est donc le sulfate neutre d'éthyle ; les acides éthionique et méthionique sont le résultat d'une action ultérieure de  $SO^3$ , comme l'a

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 198 à 235.

constaté l'auteur. Cette dernière action s'explique par les équations :

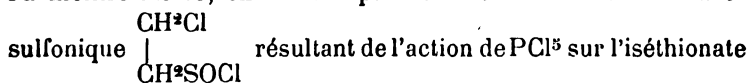


Le sulfate de carbyle ou acide éthionique anhydre est ensuite transformé en acide éthionique par l'humidité de l'air. Quant à l'*acide méthionique*  $\text{CH}^2(\text{SO}^3\text{H})^2$ , l'auteur explique sa formation par l'équation



Voici la marche à laquelle s'est arrêté l'auteur pour préparer l'acide iséthionique. On fait passer dans de l'éther refroidi à 0° son poids d'anhydride sulfurique en remuant constamment; la réaction peut être considérée comme complète lorsqu'un essai du produit donne avec l'eau une couche huileuse qui tombe au fond. On verse alors le tout dans l'eau, on lave rapidement le sulfate d'éthyle (qui a pour densité 1,2215), on le sèche dans le vide, puis on le traite à son tour par son poids d'anhydride sulfurique. Enfin on fait bouillir avec l'eau le produit de cette réaction de manière à le convertir en acide iséthionique. Avec 1,300 grammes d'éther et 2,100 grammes d'anhydride sulfurique, on obtient ainsi 750 grammes d'acide iséthionique.

*Acide chloréthane-sulfonique.* — On obtient cet acide, comme l'a montré Kolbe, en traitant par l'eau le chlorure chloréthane-

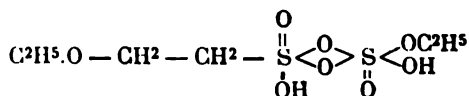


de potassium. Le *sel de baryum*  $(\text{C}^2\text{H}^4\text{ClSO}_3)^2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  cristallise en tables clinorhombiques solubles; le *sel de plomb* en prismes contient  $2\text{H}_2\text{O}$ , sa solution s'altère par la chaleur. Le *sel d'ammonium* cristallise en prismes clinorhombiques anhydres. Le *sel de cuivre* se présente en tables clinorhombiques bleues renfermant  $3\text{H}_2\text{O}$ . Le *sel de zinc*, avec  $4\text{H}_2\text{O}$  cristallise en grandes tables clinorhombiques déliquescentes. Le *sel de sodium*  $\text{C}^2\text{H}^4\text{ClSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  cristallise en petites tables nacrées déliquescentes.

Le *sel de potassium* est très soluble mais non déliquescent et se présente en fines aiguilles anhydres. Le *sel de magnésium*  $(C^2H^4ClSO^3)^2Mg + 4H^2O$  est une masse cristalline déliquescente. Le *sel de manganèse* avec  $4H^2O$  forme de petits cristaux incolores hygroscopiques; le *sel ferreux*, aussi avec  $4H^2O$ , est en petits cristaux d'un vert pâle. Le *sel de calcium* renferme  $2H^2O$  et constitue une masse cristalline très soluble mais non hygroscopique. L'*acide libre* cristallise en aiguilles microscopiques, déliquescentes.

*Acide éthyliséthionique.* — On obtient le sel de sodium de cet acide  $CH^3.OC^2H^5$  lorsqu'on fait bouillir le chlorure chloréthane-sulfonique avec de l'éthylate de sodium et de l'alcool absolu. Ce sel de sodium se dépose en lamelles incolores très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, inaltérables à  $140^\circ$ . Le chloréthane-sulfonate de sodium fournit le même produit. Mais lorsqu'on traite le chlorure chloréthane-sulfonique par l'éthylate de sodium sec, on donne naissance à l'*éthyliséthionate d'éthyle*  $C^2H^5O.CH^3.CH^2SO^2OC^2H^5$ , liquide huileux, brunâtre, doué d'une odeur spéciale, et ayant pour densité 1,166 à  $15^\circ$ . Cet éther ne peut pas être distillé.

Ayant cherché à mettre l'acide éthyliséthionique (ou éthoxéthane-sulfonique) en liberté, en traitant son sel de sodium par l'acide sulfurique et l'alcool, l'auteur a obtenu un acide complexe, qu'il désigne sous le nom peu rationnel d'*acide éthoxéthanéthyldisulfurique* et qui représente l'union des acides *éthoxéthane-sulfonique* et *sulfovinique*  $C^2H^4S^2O^6$ ; la formule de structure assignée à cet acide est



Le *sel de plomb*  $C^6H^{14}S^2O^6Pb$  de cet acide, obtenu en saturant l'acide brut par  $CO^3Pb$ , cristallise en petites aiguilles.

Le *sel de baryum*  $C^6H^{14}S^2O^6Ba + H^2O$  cristallise en lamelles soyeuses. Le *sel d'ammonium* est anhydre et très déliquescent. Le *sel de sodium*  $C^6H^{14}S^2O^6Na + H^2O$  cristallise mal. Le *sel de zinc*, avec  $5H^2O$ , est très hygroscopique. Le *sel de cuivre* cristallise en lamelles d'un bleu clair, avec  $4H^2O$ .

Cet acide complexe a la même composition que l'acide diéthyliséthiodisulfurique de M. Engelke (t. 42), acide qui est monobasique. L'acide disulfurique de l'auteur se dédouble, par l'ébullition avec l'eau, en acide sulfurique, alcool et acide éthoxéthane-sulfonique ou *éthyliséthiosulfonique*.

Ce dernier acide, mis en liberté de son sel de plomb reste, après concentration sur l'acide sulfurique, sous la forme d'un sirop épais qui paraît pouvoir cristalliser à la longue. Densité à  $21^{\circ} = 1,359$ .

Le sel de baryum  $(C^4H^9SO^4)^2Ba + H^2O$  est très soluble et cristallise en aiguilles groupées en rosettes. Le sel de plomb se présente en grandes tables anhydres. Le sel de potassium, également anhydre, cristallise en prismes. Le sel de zinc, avec  $6H^2O$  est en lamelles hygroscopiques incolores. Le sel de cuivre, aussi avec  $6H^2O$  forme des lamelles non hygroscopiques. Le sel de sodium renferme  $1/2 H^2O$  et cristallise en petits prismes. ED. W.

#### Sur quelques dérivés de l'acide phénylsulfonique :

par M. Rich. HUEBNER (1).

L'auteur a préparé le *phénylsulfonate d'éthyle*  $C^6H^5SO^2.OC^2H^5$  en faisant agir l'éthylate de sodium sec et arrosé d'éther sur le chlorure phénylsulfonique (Schiller et Otto, t. 28, p. 201) employaient l'éthylate en solution alcoolique). Cet éther reste, après filtration et évaporation dans un courant de gaz carbonique, sous la forme d'un liquide oléagineux jaunâtre, non distillable, de 1,22 de densité, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; l'eau bouillante le saponifie. Son odeur est désagréable.

Le *phénylsulfonate de méthyle*  $C^6H^5SO^2.OCH^3$ , obtenu de la même manière, a pour densité 1,272 à  $17^{\circ}$  et ressemble à l'éther éthylique. Il en est de même de l'*éther propylique*  $C^6H^5SO^2.OC^3H^7$ , qui a pour densité 1,1785 à  $17^{\circ}$ .

*Anhydride phénylsulfonique*. — L'auteur a cherché à l'obtenir, mais sans résultats, en faisant agir le chlorure phénylsulfonique sur le phénylsulfonate de sodium, sur l'acide phénylsulfonique, sur son éther, enfin sur le sel d'argent. ED. W.

#### Sur l'acide trichlorophénomalique et sur la constitution de la benzine; par MM. A. KEKULÉ et OTTO STRECKER (2).

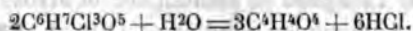
Les auteurs ont préparé l'acide trichlorophénomalique en sui-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 235 à 246.

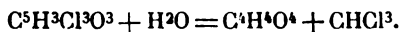
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 170 à 197.

vant exactement les indications de Carius (t. 9, p. 119) et le produit obtenu présentait exactement les propriétés assignées à cet acide. Par contre les analyses du produit présentent de grandes différences. Les résultats obtenus par le carbone sont assez voisins de ceux obtenus par Carius; la quantité d'hydrogène a été trouvée beaucoup plus faible, soit 1,50 0/0 au lieu de 2,75 obtenus par Carius; les auteurs ne voient pas la cause de cette divergence; enfin pour le chlore, les auteurs ont trouvé 49 0/0 de cet élément, tandis que Carius n'en avait trouvé que 40 0/0. Cette différence considérable tient à ce que Carius avait effectué ses dosages d'après le procédé qu'il avait récemment recommandé, procédé qui donne souvent des résultats incomplets, au moins pour certaines substances. La formule à laquelle arrivent les auteurs pour l'acide trichlorophénomalique de Carius est  $C^5H^3Cl^3O^3$  (au lieu de  $C^6H^7Cl^3O^5$ ).

L'action de la baryte sur l'acide trichlorophénomalique donne comme l'a montré Carius, de l'acide fumarique  $C^4H^4O^4$ , qu'il avait d'abord pris pour un nouvel acide  $C^6H^6O^6$ , l'acide phénaconique. Il pensait que le chlore se séparait à l'état de chlorure de baryum et que la réaction pouvait se figurer par l'équation



Avec la formule  $C^5H^3Cl^3O^3$ , le dédoublement de l'acide trichlorophénomalique s'explique bien plus nettement d'après la réaction principale :



et il est très facile de constater la production du chloroforme et d'isoler ce corps. Le sel de baryte qui est le produit immédiat de la réaction n'est pas le fumarate, mais bien le *maléate* de baryum. Quant à l'acide mis en liberté de ce sel, il constitue l'acide maléique ou l'acide fumarique suivant les conditions de l'opération.

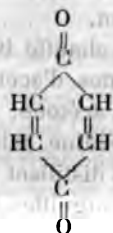
L'acide trichlorophénomalique fixe avec une grande facilité 1 molécule  $Br^2$ . Le produit d'addition  $C^5H^3Cl^3Br^2O^3$  est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il fond à 97°,5 et se sublime lentement à la température du bain-marie. Les alcalis dédoublent ce produit d'addition en chloroforme et *acide tartrique inactif*.

Toutes ces réactions montrent que ce corps est l'acide  $\beta$ -trichloracétylacrylique  $CCl^3.CO-CH=CH-CO^2H$ .

Celui-ci devrait donner par des réductions successives l'*acide acétyle-propionique* (ou *lévulique*), l'*acide  $\beta$  oxyvalérique normal*, et l'*acide valérique normal*. Mais sa tendance à abandonner du chloroforme n'a pas permis d'observer ces produits et le reste de la molécule conduit à l'*acide succinique*.

La *quinone*, ainsi que s'en sont assurés les auteurs, fournit aussi de l'*acide trichlorophénomalique* (on en a obtenu environ 16 0/0).

Les auteurs terminent par des considérations sur la formation de l'*acide trichlorophénomalique* ou  *$\beta$ -trichloracétylacrylique* à l'aide de la benzine et de la quinone. Ils montrent que la formule hexagonale de la benzine rend le mieux compte de la réaction; la formule prismatique l'explique beaucoup moins bien. Quant à la formule de la quinone qui rend le mieux compte de la production de l'*acide trichloracétylacrylique*, elle est exprimée par le schéma :



ED. W.

#### Sur la chloraldéhyde benzoïque et l'indigo chloré ;

par M. R. GNEHM (1).

La synthèse pratique de l'indigo à l'aide de l'aldéhyde *ortho-nitrobenzoïque* rencontre un obstacle dans la difficulté d'obtenir ce dérivé, la nitration de l'aldéhyde benzoïque donnant principalement le dérivé *métanitré*. L'auteur a tenté de résoudre le problème en opérant la nitration d'un dérivé chloré de l'aldéhyde benzoïque, dans lequel la position *ortho* fût encore libre. Il a préparé, par une méthode qu'il ne décrit pas encore, une *dichlorobenzaldéhyde* qui cristallise dans l'alcool en cristaux incolores, fusibles à 230-233°, et qui, par oxydation, donne un acide *dichlorobenzoïque* fusible à 152°.

En traitant cette aldéhyde bichlorée par 15 parties d'acide nitrosulfurique, précipitant par l'eau et faisant cristalliser dans l'alcool, l'auteur a obtenu l'*aldéhyde o.-nitrodichlorobenzoïque* en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 752.

lamelles ou en aiguilles fusibles à 136-138°. Le groupe  $\text{AzO}^2$  occupe bien dans ce dérivé la position *ortho* à l'égard de  $\text{COH}$ , car l'action de l'acétone et de la soude fournit l'*indigo tétrachloré*. Ce composé ressemble beaucoup à l'indigo et se prête, quoique plus difficilement, à la préparation des cuves. Le carmin est aussi plus difficile à obtenir qu'avec l'indigo lui-même. Comme ce dernier, l'indigo chloré est volatil; il produit des vapeurs violettes et se sublime en aiguilles cuivrées.

*Aldéhyde amidodichlorobenzoïque*  $\text{C}^7\text{H}^3\text{Cl}^2(\text{AzH}^2)\text{O}$ . — On l'obtient en traitant le dérivé nitré par le sulfate ferreux et l'ammoniaque et distillant dans un courant de vapeur. Elle cristallise dans l'alcool faible ou dans la ligroïne en aiguilles jaunes, qui fondent à 77-78°. Elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans une solution de bisulfite de sodium. Elle se combine à la diméthylaniline, et le produit de condensation fournit une matière colorante verte par oxydation.

*Dichloroquinaldine*. — On chauffe 10 grammes d'aldéhyde amidodichlorée avec 20 grammes d'acétone et 15 centigrammes de soude; on distille l'excès d'acétone, et on traite le résidu par l'éther qui dissout la quinaldine chlorée. Celle-ci constitue un corps jaune, fusible à 46° et distillant vers 300°. Son picrate cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaunes. ED. W.

**Sur la présence du diphenyle dans l'huile de goudron de houille; par M. E. SCHULZE (1).**

M. Büchner a signalé en 1875 (*Bull.* t. 34, p. 311), dans la partie de l'huile de goudron qui bout de 242 à 263°, la présence d'un carbure d'hydrogène solide fondant à 71°, bouillant à 245-250° et offrant les propriétés du diphenyle. Plus tard (*Bull.* t. 37, p. 178) M. Reindgruber a reconnu que la partie solidifiable, qu'il avait retirée de la portion distillant entre les limites précédentes, et qu'il pensait d'abord, sur les indications de M. Büchner, être du diphenyle, n'était constituée que par de la naphthaline impure. La présence du diphenyle dans le goudron de houille pouvait donc être considérée comme douteuse.

L'auteur de la présente note, après l'élimination préalable des phénols, amines, etc., a soumis au fractionnement la portion de l'huile de goudron distillant entre 200 et 300°. Il a obtenu une huile bouillant à 245-255°, se concrétant vers — 15° et qui,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1208.

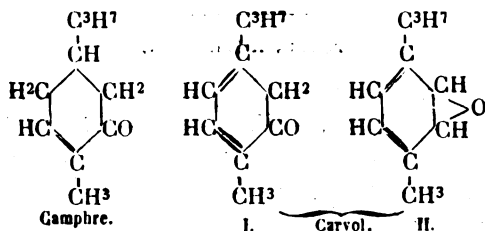
après purification par essorage et compression, était presque exclusivement formé de  $\beta$ -méthyl-naphtaline. Le diphényle, s'il en existe dans le goudron de houille, devait donc être tenu en dissolution par les huiles à point d'ébullition voisin. Celles-ci constituées en majeure partie par la monométhyl- et la diméthyl-naphtaline, furent traitées à la température de 40-50° par environ 75 centièmes de leur volume d'acide sulfurique. Le résidu huileux restant après l'élimination des acides sulfoniques, possédait l'odeur caractéristique du diphényle et donnait, par refroidissement, essorage, compression et cristallisation dans l'alcool, un produit fusible à 68° et présentant à l'analyse la composition du diphényle. La fraction bouillant de 242 à 245° contenait également du diphényle.

Dans les fractions bouillant plus haut l'auteur a trouvé une huile distillant vers 267° et qui, à juger par l'odeur, paraît être du méthyl-diphényle.

T. S.

Sur le carvol : par M. H. GOLDSCHMIDT (1).

Prenant comme point de départ de ses recherches le camphoroxime découvert par M. Naegeli (*Bull.* t. 40, p. 204), l'auteur a été conduit à approfondir les relations entre le camphre et le carvol,  $C^{10}H^{14}O$ , extrait de l'essence de cumin. Il y a fort longtemps (*Bull.* t. 21, p. 34) que M. Kékulé a assigné à cette dernière substance une formule de constitution (1) analogue à celle du camphre.



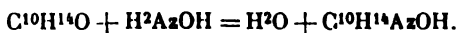
Plus tard le même chimiste a donné la préférence à la formule H, qui attribue au carvol une constitution analogue à celle de l'oxyde d'éthylène. Dans cette dernière hypothèse le carvol sera sans action sur l'hydroxylamine et sur la phénylhydrazine ; s'il possède au contraire la constitution indiquée par la formule I, il devra donner avec l'hydroxylamine la réaction indiquée par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1577.



M. V. Meyer et avec la phénylhydrazine la réaction signalée par M. E. Fischer. C'est cette double réaction que l'auteur a constatée et étudiée de plus près.

*Carvol et hydroxylamine.* — Le carvol, additionné d'alcool et d'hydroxylamine, est chauffé pendant plusieurs heures au bain-marie. Lorsqu'on verse le liquide dans l'eau il se sépare une huile qui ne tarde pas à se concréter en une masse blanche soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, sauf un faible résidu huileux. Après filtration on sursature la solution chlorhydrique par le carbonate d'ammonium et on obtient un dépôt de lamelles blanches qui, après dessiccation, fondent à 66°,5. L'analyse montre que le *carvoxime* ainsi obtenu prend naissance en vertu de la réaction :



*Carvol et phénylhydrazine.* — Le carvol en solution alcoolique est traité par une dissolution d'acétate de phénylhydrazine. Au bout de quelques minutes on obtient un abondant dépôt de fines aiguilles blanches qu'on purifie par essorage et cristallisation dans l'alcool bouillant. Le corps fond à 106° et sa teneur en azote correspond à la formule  $C^{10}H^{14}Az.AzH.C^6H^5$ .

Les recherches de l'auteur tendent donc à faire accorder la préférence à la formule I, que M. Kékulé avait primitivement assignée au carvol.

T. S.

## REVUE DES BREVETS.

### Brevets allemands.

30648. — *Perfectionnements apportés à la préparation de la galléine.* — M. O. GURKE, à Wiesbaden. — 27 août 1884. — On chauffe à 220-235° au bain d'huile, un mélange d'acide gallique et d'anhydride phtalique jusqu'à solidification de la masse. L'acide gallique se scinde en acide carbonique et en pyrogallol qui se combine à l'acide phtalique pour donner la galléine; cette dernière peut être isolée en lavant la masse à l'eau et en épuisant par l'alcool.

Le gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 26 JUIN 1885.

*Présidence de M. SCHUTZENBERGER.*

M. le PRÉSIDENT annonce la mort de M. Georges Witz, ingénieur-chimiste, membre perpétuel de la société. Est nommé membre résidant : M. THABUIS. Est présenté pour devenir membre non résidant : M. Aimé MALBOS, demeurant actuellement 5, rue Montparnasse, par MM. DUBOIS et GEHSNER.

La société reçoit un traité de chimie organique de M. Ira REMSEN.

M. TANRET a obtenu de nouveaux alcaloïdes en faisant agir l'ammoniaque d'une part sur certaines essences, d'autre part sur le glucose.

Les glucosines ont une composition représentée par les formules  $C^{12}H^8Az^2$  et  $C^{14}H^{10}Az^2$ ; la première bout à  $136^\circ$ , la seconde à  $160^\circ$ . L'auteur décrit leurs réactions et leurs propriétés.

Au sujet d'une note récemment publiée dans le bulletin par M. COTTON, M. TANRET rappelle qu'il a fait connaître, dès 1874, quelques-uns des faits contenus dans cette note.

M. DIDIER a entrepris l'étude des combinaisons par voie sèche du cérium, en partant de l'oxyde cérosocérique obtenu par la méthode de M. Debray. Il prépare le sulfure de cérium amorphe en faisant agir l'acide sulfhydrique bien sec sur l'oxyde cérosocérique chauffé dans un tube de porcelaine. Le sulfure cristallisé se forme lorsqu'on remplace l'oxyde par du chlorure cérique anhydre.

Pour obtenir facilement le chlorure de cérium anhydre, M. DIDIER emploie un mélange de chlore et d'oxyde de carbone, agissant sur l'oxyde cérosocérique.

En décomposant à chaud par l'air saturé d'humidité, le chlorure cérique anhydre, on obtient l'oxyde de cérium cristallisé, déjà préparé par M. GRANDEAU dans un travail inédit. En présence de la silice ce même chlorure donne naissance à des oxychlorures ou à un chlorosilicate.

Des échantillons de ces corps sont présentés à la société.

L'acide fluorhydrique aqueux donne avec l'oxyde céroso-cérique un corps en écailles chatoyantes.

M. DIMIER signale ces différentes réactions afin de prendre date. Il se propose d'en continuer l'étude, en employant d'autres agents que le chlore, la silice, etc., en les étendant aux différents métaux de la cérie.

M. TIFFEREAU a étudié la réaction de l'acide nitrique concentré sur le sulfure de carbone, en présence de la lumière solaire. Il indique le mode opératoire suivi, et décrit quelques-uns des produits obtenus.

M. PABST, en son nom et au nom de M. GIRARD, fait une communication sur les spectres d'absorption des matières colorantes; l'observation de ces spectres permet de rechercher analytiquement la plupart des matières colorantes.

M. TANRET, à propos de cette communication, indique le procédé qu'il a l'habitude de suivre pour déceler et isoler les matières colorantes que l'on rencontre dans les sirops et dans les vins.

M. SCHUTZENBERGER, après avoir brièvement résumé la discussion récente qui s'est élevée entre MM. GAUTIER et GRIMAUD, expose à son tour ses idées sur la constitution des matières albuminoïdes.

MM. FRIEDEL et SARASIN ont reproduit le carbonate de chaux cristallisé, en chauffant vers 500° en tubes scellés un mélange d'eau, de chlorure de calcium neutre, et de carbonate de chaux récemment précipité. La forme cristalline observée était le rhomboèdre primitif. M. FRIEDEL donne quelques détails sur la manière dont les expériences ont été variées.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

---

### CHIMIE MINÉRALE

---

Sur un nouvel élément, l'idunium; par M. Martin WEBSKY (1).

L'auteur annonce avoir rencontré ce nouvel élément dans un

(1) *Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, t. 30, p. 661.

minéral vanadifère de la mine Aquadilla (la Plata), un vanadate de plomb zincifère. Cet idunium formerait un acide qui accompagne l'acide vanadique au cours de sa séparation analytique. Lorsqu'alors on précipite l'acide vanadique à l'état de métavanadate d'ammonium, par le sel ammoniac, l'acide idunique reste dissous; il est précipité de la dissolution par le sulfure ammonique sous forme d'un oxyde rouge.

Lorsqu'on précipite l'acide vanadique par le nitrate mercurieux, l'acide idunique est entraîné. En traitant le produit rouge de la calcination par l'ammoniaque, l'acide vanadique se dissout en premier lieu; l'acide idunique se dissout ensuite lentement et peut être précipité de la solution par le sulfure ammonique.

Le sel d'argent de l'acide idunique se distingue par sa résistance aux réactifs.

ED. W.

**Sur la production artificielle de la galène et sur un dépôt spéculaire de sulfure de plomb; par M. J. EMERSON-REYNOLDS (1).**

Lorsqu'on chauffe une solution alcaline d'hydrate de plomb avec la sulfocarbamide, il se sépare du sulfure de plomb compact formant sur les parois du vase un dépôt spéculaire. Pour produire celui-ci, on dissout 90 grammes de soude dans 800<sup>cc</sup> d'eau, on y ajoute 75 grammes de tartrate de plomb, et quand celui-ci est dissous, on étend à 1 litre. On fait d'autre part une dissolution de sulfocarbamide à 17 grammes par litre. En mélangeant volumes égaux de cette solution, on voit le mélange brunir vers 38-40°, puis se troubler; vers 50°, se forme le miroir métallique. Quand la couche est mince, elle offre un reflet argenté et paraît brune par transmission; quand elle est plus épaisse, elle est opaque et offre l'éclat d'une face brillante de galène. Après dix minutes d'ébullition, tout le plomb est précipité à l'état de sulfure, dont une faible partie seulement forme un dépôt adhérent au vase; le surplus présente l'aspect de la galène finement pulvérisée et en possède les propriétés. Le dépôt compact a un aspect grenu, et présente sur le microscope des faces octaédriques ou tétraédriques, jamais de faces cubiques.

On peut déterminer ainsi un dépôt brillant de galène sur le verre, la porcelaine, l'ébonite ou autres matières non attaquées par les alcalis. Le dépôt formé sur le fer et sur l'acier est très brillant, mais peu adhérent.

ED. W.

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 167.

**Sur la pseudosymétrie des hyposulfates hydratés doués  
du pouvoir rotatoire ; par M. G. WYROUBOFF (1).**

L'auteur démontre que les hyposulfates de strontium, calcium et plomb à  $4H^2O$ , lesquels affectent des formes pseudohexagonales, et produisent des apparences de pouvoir rotatoire suivant l'axe, sont en réalité constitués par des empilements de lamelles clinorhombiques isomorphes avec le sel de baryum correspondant. Ce dernier ne s'obtient, comme on le sait, qu'à basse température. L'auteur décrit en outre des mélanges isomorphes du sel de baryum avec ceux de plomb et de calcium. L. B.

**Sur les acétates doubles d'urane et de lithium ;  
par M. G. WYROUBOFF (2).**

Ce travail confirme et complète celui que M. Rammelsberg vient de publier sur la même question (3). Ce savant, en mélangeant deux solutions d'acétate d'urane et d'acétate de lithium, a obtenu des cristaux indéterminables du sel



M. Wyrouboff fait voir que ce produit n'est pas le seul qu'on puisse obtenir ; si on fait cristalliser le sel obtenu, on obtient, au-dessus de  $15^\circ$ , les cristaux à  $3H^2O$  dont il vient d'être question ; au-dessous de  $15^\circ$ , des cristaux non encore décrits à  $5H^2O$ .

Le premier de ces sels constitue des cristaux clinorhombiques très maclés, offrant les faces  $p, h^1, m, a^1, b^1, e^1, d^1 h^{1/3} g^1, b^1 d^{1/3} g^1$ .

Quant à l'autre sel, à  $5H^2O$ , il s'obtient en faisant cristalliser, au-dessous de  $15^\circ$ , les eaux-mères du sel précédent, en évitant soigneusement la présence d'acides nitrique ou acétique libres. Il forme des cristaux beaucoup plus solubles que l'hydrate à  $5H^2O$ , extrêmement efflorescents. Leur forme est le prisme clinorhombique avec les faces  $m, h^3, d^{1/3}, b^{1/3}, a^1, d^1 h^{1/3} g^1$ . L. B.

## CHIMIE ANALYTIQUE.

**Sur l'analyse de l'acide benzoïque ; par M. O. JACOBSEN (4).**

L'action médicamenteuse de l'acide benzoïque du benjoin est due, d'après l'auteur, aux impuretés de l'acide obtenu par subli-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1885, t. 8, p. 78.

(2) *Bull. Soc. Min.*, 1885, t. 8, p. 115.

(3) *Lichig's Annalen der Chemie*, 1885, t. 224, p. 293.

(4) *Archiv der Pharmacie* t. 222, p. 366.

mation. On a pu déceler la présence des corps suivants : benzoate de méthyle, benzoate de benzyle, vanilline, gaïacol, pyrocatechine, etc. La meilleure manière de reconnaître la provenance de l'acide benzoïque à analyser consiste à le transformer en sel de soude, à épuiser le sel par l'éther et à évaporer le dissolvant. Si on reprend le résidu par l'eau et qu'on traite la liqueur par la solution ammoniacale d'argent, la pyrocatechine donne lieu à un phénomène de réduction.

Ce procédé, peu commode, exige l'emploi d'une quantité considérable d'acide benzoïque.

C'est malheureusement le seul à employer, qui fera défaut lorsqu'on falsifiera le produit par l'addition de pyrocatechine.

G. DE B.

**Sur l'analyse de la cire d'abeilles ; par M. O. HEHNER (1).**

On dissout 3-5 grammes de cire dans 50 centimètres cubes d'alcool méthylique et on titre l'acide cérotique au moyen de phénolphtaléine et d'une dissolution alcoolique de potasse. 1 centimètre cube de cette liqueur doit correspondre à 0.3-0.4 d'acide sulfurique normal.

On ajoute un excès de potasse et on saponifie la myricine.

On déduit la quantité de cette dernière substance en considérant que 1 centimètre cube d'alcali normal sature 0<sup>g</sup>,41 d'acide cérotique et saponifie 0.676 de myricine (Hübl).

L'auteur a analysé ainsi un grand nombre de cires anglaises. Ces produits renferment en moyenne 14.40 0/0 d'acide cérotique et 88.09 0/0 de myricine.

La densité de la cire varie entre des limites peu étendues 0.9625 à 0.9675.

La cire est falsifiée par addition d'acides gras, de résine et de paraffine. La densité des acides gras et des résines est plus élevée que celle de la cire soit 1.002 et 1.0865 ; en revanche, la paraffine est plus légère, 0.9171. La simple détermination de densité du produit à analyser donne déjà certains renseignements sur sa nature. Toutefois le dosage des matières saponifiables donne seul des résultats précis et doit être effectué toutes les fois qu'on veut avoir une analyse exacte.

G. DE B.

(1) *The Analyst*, 1883, p. 16.

*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 251, p. 168.

## Sur les pétroles russes ; par M. J. BIEL (1).

L'auteur a examiné quelques pétroles russes au point de vue de leur emploi dans l'éclairage. Il a examiné la température d'inflammation des vapeurs et a soumis les produits à une distillation fractionnée. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

| PRODUITS.        | DENSITÉ. | TEMP.<br>D'INFLAM. | 130°<br>°/° | 150-270°<br>°/° | RÉSIDU<br>°/° |
|------------------|----------|--------------------|-------------|-----------------|---------------|
| Pétrole marque A | 0.820    | 52.5               | 0.8         | 92              | 7.2           |
| — B              | 0.820    | 35.0               | 10.0        | 76.5            | 13.5          |
| — C              | 0.835    | 41.5               | 6.0         | 63.5            | 30.5          |
| Pyronaphte D     | 0.857    | 67.5               | 0           | 44.5            | 55.5          |
| — E              | 0.867    | 94.0               | 0           | 30.5            | 69.5          |

On a examiné encore plusieurs lampes à pétrole, entre autres la lampe Korvig, la lampe de la société de Halle (bec central) et la lampe Koboseff (bec en croix pour pétrole russe). Cette dernière brûle 61 grammes de pétrole marque B par heure ; l'intensité de la lumière atteint 15 bougies ; la lampe Korvig pour la même intensité de lumière ne brûle que 53 grammes par heure. La lampe Halle, intensité lumineuse 10 bougies, brûle 49 grammes.

Après une série de considérations sur les diverses lampes à pétrole usitées, l'auteur arrive à cette conclusion : le meilleur pétrole à éclairage à la fabrication duquel les producteurs russes doivent s'attacher, doit ne pas dégager des vapeurs inflammables au-dessous de 35° et ne pas renfermer plus de 30 0/0 de produits lourds. Un pétrole renfermant une plus grande quantité de ces derniers nécessite l'emploi de brûleurs spéciaux et détermine une plus grande consommation de matière pour la même intensité lumineuse.

G. DE. B.

Sur la matière grasse contenue dans les semences de *Bassia longifolia* Linn. ; par M. E. VALENTA (2).

On trouve depuis quelque temps sur les marchés européens une graisse préparée dans l'Inde et en Afrique au moyen des semences de quelques espèces de *bassias*, arbres appartenant à la famille des *sapotacées*. Ces produits sont utilisés dans nombre de fabriques françaises et anglaises de savons et de bougies.

La *bassia longifolia* est cultivée dans les pays d'origine en vue

(1) Dingler's polytechnisches Journal, t. 252, p. 119.

(2) Dingler's polytechnisches Journal, t. 251, p. 461.

des semences et du bois. Les semences ont une longueur de 1-2 centimètres et sont munies d'une enveloppe brune, brillante; elles sont douées d'une odeur spéciale, rappelant celle du cacao. Leur saveur est amère et aromatique.

La matière grasse est contenue dans des cellules à parois très minces, ce qui explique le rendement élevé en graisse obtenu dans le pays d'origine par simple expression de la graine; on obtient ainsi en effet 35 0/0 de graisse sur une teneur totale de 51 0/0. 100 parties de semences desséchées à 100° renferment:

|                                                            |        |
|------------------------------------------------------------|--------|
| Matière grasse (soluble dans la ligroïne) . . . . .        | 51.14  |
| Matières solubles dans l'alcool absolu . . . . .           | 7.83   |
| Tannins . . . . .                                          | 2.12   |
| Matière amère soluble dans l'eau . . . . .                 | 0.60   |
| Mucus végétal . . . . .                                    | 1.65   |
| Albuminoïdes solubles dans l'eau . . . . .                 | 3.60   |
| Corps soluble dans l'eau . . . . .                         | 15.59  |
| Protéïnes insolubles . . . . .                             | 4.40   |
| Cendres totales . . . . .                                  | 2.71   |
| Matières ligneuses et pertes . . . . .                     | 10.29  |
|                                                            | <hr/>  |
|                                                            | 100.00 |
| Cendres de la portion sol. dans H <sub>2</sub> O . . . . . | 0.95   |
| Substances protéïques totales . . . . .                    | 8.00   |

Pour épuiser les graines on s'est servi de ligroïne bouillant à 40-45°. La matière grasse ainsi obtenue est jaunâtre; elle se solidifie peu à peu en prenant la consistance du saindoux. — La coloration disparaît rapidement à l'air et le produit devient rance. Sa densité est 0.9175 à 15°. Il fond à 25°,3 et se solidifie à 17°,5-18°,5. Il renferme des quantités considérables d'acides gras (44.76 0/0) et fort peu de glycérine (3.09 0/0). 1 gramme de graisse nécessite pour la saponification 192.3 milligr. de potasse.

Le savon obtenu est blanc, dur et doué d'une odeur agréable; il peut fixer de grandes quantités d'eau sans perdre de sa consistance. Les acides gras obtenus par décomposition des savons par l'acide chlorhydrique à 10 0/0 sont blancs, doués d'une odeur et d'une saveur agréables. Ils fondent à 39°,5, se solidifient à 38° et se dissolvent facilement dans l'alcool. Ce produit est un mélange de 64 0/0 d'acide oléique et de 36 0/0 d'acide palmitique.

La partie soluble dans l'alcool des semences exemptes de graisse est précipitée par l'acétate de plomb; traitée par l'acide sulfurique étendu, elle donne du glucose.



Le produit soluble est donc un glucoside ; il a pu être identifié avec la *saponine*.

La cendre des semences présente la composition suivante :

|                                                            |              |
|------------------------------------------------------------|--------------|
| Acide silicique et partie insoluble dans l'acide nitrique. | 10.67        |
| Acide phosphorique. . . . .                                | 15.47        |
| Acide sulfurique . . . . .                                 | 6.81         |
| Acide carbonique. . . . .                                  | 7.46         |
| Oxyde de fer et alumine. . . . .                           | 2.01         |
| Chaux . . . . .                                            | 0.64         |
| Potasse et soude (cette dernière en quantité très faible). | 56.68        |
| Eau et pertes. . . . .                                     | 0.26         |
|                                                            | <hr/> 100.00 |

La teneur élevée en matière grasse des semences de la *bassia longifolia* en fait une matière première très avantageuse pour les savonneries.

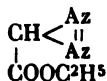
Le résidu d'extraction, renfermant une grande quantité d'azote et d'acide phosphorique, constitue un engrais des plus avantageux.

Les cendres, riches en potasse et en acide phosphorique, pourraient également entrer dans la composition d'un engrais destiné aux plantations de tabac et de betterave. G. DE B.

### CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les dérivés diazoïques et diazoamidés de la série grasse ;  
par M. Th. CURTIUS (1).

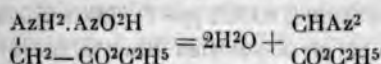
L'auteur a obtenu, il y a quelque temps, un dérivé diazoïque de la série grasse en faisant agir le nitrate de sodium sur le chlorhydrate d'amido-acétate d'éthyle. Les nouvelles recherches ont montré que cette réaction est générale et s'applique aux éthers des dérivés amidés, des acides gras ; de plus, les corps formés présentent réellement tous les caractères des corps diazoïques. Le corps, dérivant du glyocollo, doit être envisagé comme de l'éther acétique dans lequel deux atomes d'hydrogène du méthyle sont remplacés par le groupe diatomique (Az=Az).



Éther diazoacétique.

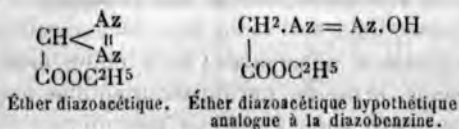
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 953.

Ce corps se forme aux dépens du nitrite d'éther amido-acétique par élimination de deux molécules d'eau.



Les nitrites peuvent être isolés en opérant de la manière suivante : on met les chlorhydrates en suspension dans l'éther sec, on agite avec du nitrite d'argent, on filtre, on épuise par l'alcool qui dissout le nitrite organique, et on évapore l'alcool dans le vide. On obtient ainsi des cristaux incolores, qui dégagent de l'acide nitreux lorsqu'on les additionne d'un acide énergique. Ce corps, chauffé vers 50°, soumis à une distillation avec la vapeur d'eau, se scinde quantitativement en eau et en un dérivé diazoïque (Az=Az) CH.CO.OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>.

Les formules suivantes montrent la différence de constitution qui existe entre ces corps et les dérivés diazoïques de la série aromatique :



La stabilité des dérivés diazoïques, dont il est question ici, est due probablement à cette union plus intime du groupe (Az=Az) avec le carbone du méthane. En effet, on peut, lorsqu'on opère avec précaution, les distiller sans décomposition.

L'éther diazoacétique, par exemple, bout à 143° sous la pression de 721 millimètres.

Lorsqu'on fait agir les corps organiques sur l'éther diazoacétique, l'azote est éliminé, et le reste atomique, qui en dérive, s'unit aux corps en présence, quelquefois d'une manière inattendue. Les substances inorganiques agissent à froid avec une grande énergie sur l'éther diazoacétique. L'acide sulfurique concentré, par exemple, produit une violente détonation. Le chlore, le brome et l'iode donnent naissance à l'éther acétique dihalogéné correspondant.

En chauffant l'éther diazoacétique avec de l'aldéhyde benzoïque et en soumettant le produit huileux qui prend naissance à l'action des alcalis, il s'élimine un atome de carbone, et on obtient de l'acide phénylacétique. La benzamide, chauffée avec de l'éther diazoacétique, ne donne pas un éther hippurique, comme

on pourrait s'y attendre; on obtient une substance neutre, bien cristallisée, fusible à 95°.

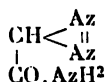
L'éther diazoacétique, réduit par l'acide acétique cristallisable et le zinc en poudre en dissolution étherée, fournit l'éther hydrazine-acétique. Ce dernier corps est peu stable; il réduit à froid la liqueur de Fehling et, traité par l'acide chlorhydrique, il se scinde en glycocolle et en chlorure d'ammonium.

Les métaux alcalins se dissolvent dans l'éther diazoacétique avec dégagement d'hydrogène. Il paraît se former des sels où l'hydrogène est remplacé par les métaux alcalins.

Les vapeurs nitreuses agissent sur une dissolution étherée d'éther glycocollique; on obtient une huile orangée, qui paraît être constituée par un dérivé *diazoamidé*.

Les acides amidés de la série grasse ne donnent pas de dérivés diazoïques tant que le groupe  $\text{CO}^2\text{H}$  y existe à l'état libre; le remplacement de l'hydrogène par un radical alcoolique permet à la réaction de s'effectuer dans le sens indiqué.

L'éther diazoacétique se dissout sans décomposition dans l'ammoniaque aqueuse et concentrée; on évapore dans le vide par l'acide sulfurique; le résidu, purifié par cristallisation dans l'alcool absolu, se présente sous forme de magnifiques lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 97° en se décomposant. Ce corps dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le traite par des alcalis. Il y a évidemment eu saponification de l'éther diazoacétique, et le produit formé est, selon toute probabilité, de la *diazoacétamide*.



Le groupe amide paraît donc jouer le même rôle qu'un radical hydrocarboné en ce qui concerne la possibilité de formation des dérivés diazoïques de la série grasse.

G. DE B.

**Sur une réaction générale des acides amidés de la série grasse; par M. T. CURTIUS (1).**

La transformation des acides gras amidés en éthers diazoïques peut s'accomplir si dans un corps, jouant le rôle d'acide amidé, le groupe amidé existe à l'état libre.

On introduit dans un tube à essais quelques centigrammes de la substance à analyser; on ajoute de l'alcool absolu et on fait

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 959.

passer un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à n. On évapore l'alcool, on rajoute quelques gouttes de liq., on évapore et on répète cette opération jusqu'à élimination de la totalité de l'acide chlorhydrique. Il reste un sirop épais, qui est constitué par le chlorhydrate de l'éther amidé; on dissout dans une très petite quantité d'eau froide, on ajoute une grande quantité d'éther et quelques gouttes d'une dissolution concentrée de nitrite de soude. Le liquide aqueux jaunit et se trouble; on agite, on décante la dissolution éthérée et on évapore.

Le corps diazoïque qui a pris naissance reste sous forme de gouttelettes jaunâtres, douées d'une odeur particulière. Le produit, arrosé d'acide chlorhydrique, dégage de l'azote. La matière devient incolore et est constituée par l'éther de l'acide chloré correspondant. On le reconnaît à son odeur persistante.

G. DE B.

**Recherches sur les combinaisons azoïques secondaires et tertiaires :** par M. R. MELDOLA (1).

*Paranitrophénylazo-amidométaxyène*  $AzO^2C^6H^4.Az^2.C^8H^8AzH^2$ .

— On obtient le chlorhydrate de ce corps en versant une solution de chlorure de paranitrodiazobenzol (1 molécule) dans une solution alcoolique de chlorhydrate de métaxylidine (1 molécule). Le chlorhydrate se sépare après quelques heures en aiguilles écarlates.

La base libre cristallise en aiguilles d'un rouge brique, fusibles à 141°, solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme; elle se dissout dans  $SO^4H^2$  avec une couleur orangée. Comme la métaxylidine employée renfermait les trois amides isomériques possibles dans deux desquelles la position *para*, vis-à-vis de  $AzH^2$ , se trouve libre, le composé produit renferme sans doute deux isomères qui, par réduction complète, doivent donner la paraphénylènediamine et le même diamidoxylène.

On obtient des combinaisons analogues en remplaçant la xyldine par les naphtylamines  $\alpha$  et  $\beta$ .

Le sulfure ammoniac réduit ces bases azoïques nitrées en donnant des dérivés diamido-azoïques cristallisables. Les dérivés naphtyliques donnent ainsi des isomères des chrysoidines, iso-

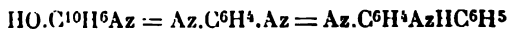
(1) *Journal of the chemical Society*, t. 43, p. 425 à 442, et t. 35, p. 106 à 121.

*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 525.

mères qui s'en distinguent en ce que les deux  $AzH^2$  sont contenus dans des noyaux benziques différents.

Si l'on traite la nitrophénylazoxylidine ci-dessus par l'azoture de sodium et  $HCl$ , il en résulte une combinaison tétrazoïque qui donne avec le phénol, les naphols et la résorcine, des combinaisons ayant pour formule  $(AzO^3)R. Az = Az. R. Az = Az - Ph$ , tandis que les bases diamido-azoïques donnent avec les phénols des dérivés de la formule  $Ph. Az = Az. R. Az = Az. R. Az = Az. Ph$ .

Si l'on traite par le sulfure ammonique, le produit de l'action de la diphénylamine sur la paradiazonitriline, qu'on transforme le groupe  $AzH^2$ , provenant de la réduction en groupe diazoïque, et qu'on traite le produit par le  $\beta$ -naphtol, on obtient le composé



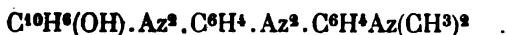
Ce corps cristallise dans l'acide acétique chaud en lamelles bronzées, fusibles à  $203^\circ$ , et solubles dans la potasse alcoolique, avec une couleur rouge que l'acide chlorhydrique fait virer au bleu.

Le chlorure de paranitrodiazobenzol s'unit au chlorhydrate de diméthylaniline en donnant une combinaison cristallisable en larges aiguilles à éclat métallique azuré, qui sont le chlorhydrate  $AzO^2C^6H^4.Az^2.C^6H^4(CH^3)^2.HCl$ .

La base libre, la *p. nitrophénylène-azodiméthylaniline*, est peu soluble dans l'alcool bouillant et s'en dépose en aiguilles microscopiques brunes, fusibles à  $229-230^\circ$ . Réduite par une solution alcoolique de sulfure ammonique, elle fournit la *p. amidophénylène-azodiméthylaniline*  $(AzH^2)_4C^6H^4.Az_4 = Az_4.C^6H^4.[Az(CH^3)^2]_4$ , qui cristallise en petites aiguilles rouge brique fusibles à  $182^\circ$ . Les sels de cette base sont solubles dans l'eau; leur solution est rouge, mais est colorée en vert par les acides. Elle donne un iodométhylate en écailles brunes et un dérivé acétylé en petites aiguilles orangées, fusibles à  $217^\circ$ . Traitée en solution très étendue par l'acide azoteux, au contact de l'air, elle fournit une belle coloration bleue qui constitue pour l'acide azoteux une réaction plus sensible que celle de la métaphénylène-diamine. Sa réduction complète, par la poudre de zinc et  $HCl$ , fournit la diméthyle-*p. phénylène-diamine*.

La base diazoïque, obtenue en traitant la base amido-azoïque ci-dessus par  $Az^2O^3$ , se combine aux phénols.

Avec le  $\beta$ -naphtol, on obtient la combinaison

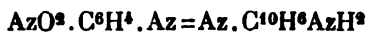


cristallise dans l'acide acétique et dans le toluène en aiguilles vertes, fusibles à 209-210°. Le composé fourni par le naphtol  $\alpha$  est une poudre amorphe bronzée se décomposant à 210°. Il en est de même des composés formés avec le phénol et la résorcine.

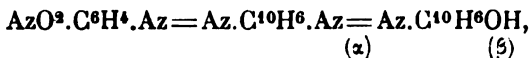
La diéthylaldiphénylamine conduit à des composés de même ordre que la diméthylaniline.

En mélangeant des solutions aqueuses de chlorure de *m*-nitrodiazobenzol et de chlorhydrate d'aniline, il se dépose après une heure une poudre brune de  $\text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}^2 \cdot \text{AzHC}^6\text{H}_5$ , qui se transforme peu à peu en son isomère, le *nitrazo-amidobenzol*  $\text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AzH}^2$ , qui est une poudre cristalline orangée. Le sulfure ammonique ne réduit le groupe  $\text{AzO}^2$  qu'en attaquant en même temps le groupement  $\text{Az} = \text{Az}$ . Le composé nitrazoïque donne avec le  $\beta$  naphtol un dérivé cristallin orangé.

La *m*-nitrophénylazo-amidonaphtaline  $\alpha$



cristallise dans le toluène en aiguilles microscopiques brunes, fusibles à 202-203°. Le chlorure diazoïque correspondant donne avec le  $\beta$  naphtol le composé



qui cristallise en aiguilles bronzées et qui se décompose à 245°. Dans ce dérivé diazoïque secondaire, le groupe  $\text{AzO}^2$  paraît pouvoir être réduit seul par le sulfure ammonique.

L'auteur décrit aussi les combinaisons avec le naphtol  $\alpha$  et avec la résorcine, ainsi que les dérivés obtenus, en traitant le chlorure de *m*-nitrodiazobenzol par le chlorhydrate de naphthaline  $\beta$ .

L'auteur termine par l'étude des dérivés obtenus par l'action du *m*-nitrodiazobenzol sur les monamines secondaires et tertiaires.

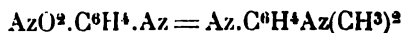
La nitrophénylazodiphénylamine



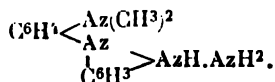
cristallise en écailles rouge-brun à reflets métalliques, fusibles à 136°, solubles dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique, avec une

couleur orangée; la solution alcoolique passe graduellement au rouge par l'addition de HCl. Ses sels sont très instables. Sa réduction par le sulfure ammonique produit non un dérivé amido-azoïque, mais un produit sulfuré. L'action du zinc et HCl fournit un mélange de m.phénylène-diamine et de paramido-diphénylamine, mélange qui donne une matière colorante bleue par oxydation.

La *nitrophénylazodiméthylaniline*



forme des aiguilles microscopiques rouges, fusibles à 157°. Sa réduction complète fournit un mélange de m.phénylène-diamine et de p.diméthylidiamido-benzine, mélange qui est transformé par  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  en une matière colorante bleue, qui est évidemment l'homologue inférieur du *bleu de toluylène* de M. Witt, soit



ED. W.

**Sur l'échange des halogènes entre les combinaisons organiques et inorganiques ;** par MM. R. BRIX (1) et Benj. KOENLEIN (2).

MM. Perkin et Duppa ont montré que le bromacétate d'éthyle est converti en iodacétate par l'action de IK; l'iodure d'aluminium agit de même, mais non l'iodure de mercure. Au contraire, le chlorure et le bromure de mercure tendent à échanger leur chlore ou leur brome contre de l'iode. L'auteur a recherché quelle est l'influence de la nature du métal uni à l'élément halogène sur l'échange de celui-ci contre l'halogène contenu dans une combinaison organique. Il a donc fait réagir une série de sels haloïdes sur une série d'éthers simples et sur l'acide monochloracétique.

L'action s'est trouvée nulle, après une ébullition prolongée, entre les chlorures  $\text{CaCl}^2$ ,  $\text{BaCl}^2$ ,  $\text{CuCl}^2$ ,  $\text{CdCl}^2$ ,  $\text{TiCl}$  (même à 160°),  $\text{PbCl}^2$  et  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ ; entre les iodures  $\text{BaI}^2$ ,  $\text{ZnI}^2$ ,  $\text{CdI}^2$  et  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ ; entre  $\text{PbI}^2$  et  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Cl}$ .

Elle a été partielle entre  $\text{BaCl}^2$  et  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ , sous pression à 130-140°; entre  $\text{BaI}^2$  ou  $\text{ZnI}^2$  et  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{I}$ , à la température ordinaire; entre  $\text{CdCl}^2$  et  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  à 130-140°; entre  $\text{CdI}^2$ ,  $\text{CdBr}^2$ ,  $\text{TiI}$  et

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 146 à 170.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 176 à 195.

le chloracétate d'éthyle à 100-160°; entre  $\text{CdBr}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^5\text{CH}^2\text{Cl}$  à 100 ou 150°; entre  $\text{BiBr}^3$  et  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  à 1

La réaction était totale ou presque totale entre  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  et  $\text{PbCl}^2$ ,  $\text{CuCl}^2$ ,  $\text{SbBr}^3$ , sous pression à 150°; entre le chlorure de benzyle et  $\text{ZnI}^2$  (à 50°) ou  $\text{AsBr}^3$  (à 145°); entre le chloracétate d'éthyle et  $\text{ZnI}^2$  ou  $\text{BaI}^2$  à 100° et  $\text{AsBr}^3$  ou  $\text{SbBr}^3$  à 150°; avec le bromure de bismuth et le chloracétate d'éthyle, il y a décomposition profonde.

L'auteur joint à ces observations, en les rappelant dans un tableau, les réactions de même ordre déjà connues.

M. B. Kœnlein s'est occupé des mêmes réactions.

Absence de réaction :  $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$  avec  $\text{MgCl}^2$ ,  $\text{SrCl}^2$ ; entre  $\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}$  et  $\text{AsBr}^3$ ,  $\text{AsI}^3$ ,  $\text{SbI}^3$ ; entre  $\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$  et  $\text{SnI}^2$ ; entre le chloracétate d'éthyle et  $\text{AsI}^3$ ,  $\text{SbBr}^3$ . L'action de  $\text{PI}^3$  sur les composés chlorés ci-dessus mentionnés de  $\text{TiCl}^4$  et  $\text{MnCl}^2$  sur les produits iodés est entièrement décomposante.

Réaction partielle : entre  $\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$  et les iodures  $\text{SrI}^2$ ,  $\text{NiI}^2$ ,  $\text{FeI}^2$ ; entre  $\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}$  et  $\text{PbI}^2$ ; entre  $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$  et les chlorures  $\text{TiCl}^4$ ,  $\text{FeCl}^2$ ,  $\text{CoCl}^2$ ,  $\text{NiCl}^2$ ,  $\text{CdCl}^2$ ,  $\text{ZnCl}^2$ ,  $\text{SnCl}^2$ ,  $\text{SnCl}^4$  ou le bromure  $\text{AsBr}^3$ ; entre le chloracétate d'éthyle et  $\text{AsBr}^3$ ; entre  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  et  $\text{PbCl}^2$ .

Réaction à peu près complète : entre  $\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$  et  $\text{CaI}^2$  et  $\text{MnI}^2$ ; entre  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  et  $\text{SbCl}^3$  ou  $\text{SbBr}^3$ , entre  $\text{AsBr}^3$  et  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  (à 160°), ou  $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$ .

En résumé, les métaux suivants manifestent plus d'affinité pour le chlore que pour le brome et l'iode; plus pour le brome que pour l'iode :

$\text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Co}$  ;

néanmoins,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  et  $\text{Co}$  peuvent dans certaines circonstances influer en sens inverse.

Les métaux  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  exercent une influence variable. Les affinités inverses, commençant pour l'iode, sont exercées par  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ .

En général, les métaux difficilement réductibles se portent de préférence sur le chlore; les métaux réductibles  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ , etc., sur l'iode.

ED. W.

**Sur les chlorures inorganiques comme véhicule du chlore ;**

par M. ALF.-G. PAGE (1).

M. Aronheim a montré que la chloruration de la benzine en pré-

(1) *Liebig's Annalen*, t. 225, p. 196 à 211.



sence du *pentachlorure de molybdène* se fait avec une grande facilité, tandis que cette substitution n'est pas facilitée par les combinaisons de la série grasse.

L'auteur a entrepris une série d'expériences pour vérifier ce fait, tant avec  $\text{MoCl}_5$  qu'avec d'autres chlorures métalliques. Le chlore n'agit sur le chlorure d'acétyle ni seul, ni en présence de  $\text{MoCl}_5$ . La présence de ce dernier paraît même entraver la chloruration du chlorure de butyryle et du chlorure d'éthylène.

Le *trichlorure de molybdène* facilite la chloruration de la benzine, mais seulement vers 70-80°, quand il se transforme en  $\text{MoCl}_5$ .

Le *chlorure ferrique* détermine facilement la substitution totale du chlore dans la benzine et son emploi paraît très recommandable; on a employé 5 grammes  $\text{Fe}^3\text{Cl}_6$  pour 50 grammes de benzine, et l'action du chlore a dû être aidée à la fin par une température de 100°. Le chlore, qui est sans action sur la nitrobenzine, s'y substitue facilement en présence de  $\text{Fe}^3\text{Cl}_6$ .

Le *chlorure thalleux*, par sa transformation en chlorure thallique, agit comme  $\text{Fe}^3\text{Cl}_6$ .

Le chlorure d'aluminium facilite aussi, mais beaucoup moins, la chloruration de la nitrobenzine.

L'influence de ces chlorures comme véhicules du chlore augmente avec la quantité qu'on en emploie, mais non proportionnellement à cette quantité. Ainsi, une proportion de 7 grammes  $\text{Fe}^3\text{Cl}_6$  pour 100 de nitrobenzine agit trois fois plus que 0,76 0/0. Avec 25 0/0  $\text{Fe}^3\text{Cl}_6$ , la substitution n'est pas beaucoup plus active qu'avec 7 0/0.

Quant au mécanisme de ces réactions, l'auteur pense que le chlorure métallique,  $\text{Fe}^3\text{Cl}_6$ , par exemple, forme avec la combinaison à chlorures une combinaison moléculaire que le chlore détruit ensuite en agissant par substitution, et en mettant en liberté le chlorure métallique qui va se porter sur une molécule voisine. Ce qui porte à croire que le résultat n'est pas dû à des réductions et chlorurations successives du chlorure métallique, c'est que le chlorure ferrique seul est sans action à 100° sur la benzine; il ne subit aucune réduction, et il ne se forme pas de  $\text{HCl}$ .

L'étude approfondie de la chloruration de la nitrobenzine en présence de  $\text{Fe}^3\text{Cl}_6$  a montré qu'il se forme d'abord la *dichloro-nitrobenzine* 1, 4, 3 ( $\text{AzO}^2=3$ ), puis, à 100°, la *tétrachloro-nitrobenzine* 1, 2, 3, 4, 5. Au delà de 100°, la substitution est totale

et donne naissance à la perchlorobenzine; elle affecte donc le groupe  $AzO^2$ . Il est à remarquer que la marche de ces substitutions a lieu par paire d'atomes de chlore, et chaque fois dans des positions *para* soit 1 et 4, 2 et 5, 3 et 6.

Le chlorure ferrique ne facilite pas la chloruration de l'acide acétique; mais il favorise beaucoup la transformation de l'alcool en chloral (sans production d'alcoolate de chloral). On obtient un très bon rendement en employant 1,25 0/0 de chlorure ferrique cristallisé ( $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$ ) pour 100 parties d'alcool à 97 centièmes.

ED. W.

**Sur l'hydrolyse des acides sulfoniques et de la régénération de leurs carbures aromatiques;** par MM. H.-E. ARMSTRONG et A.-K. MILLER (1).

La méthode de MM. Armstrong et Field, pour dédoubler les acides sulfoniques par fixation d'eau, reposant sur l'action de l'acide chlorhydrique, a l'inconvénient d'exiger une opération en tubes scellés, et ne s'applique par conséquent qu'à des quantités restreintes de produits. Le procédé recommandé par les auteurs consiste à faire passer un courant de vapeur d'eau dans une dissolution de l'acide sulfonique dans l'acide sulfurique à une température de  $100^\circ$  ou au-dessus. La décomposition des acides sulfoniques par  $SO^4H^2$  commence à des températures variant avec la nature de l'hydrocarbure. Voici cette température pour quelques acides sulfonés :

|                                             |      |
|---------------------------------------------|------|
| Acide phénylsulfonique à . . . . .          | 175° |
| » crésyle-p.-sulfonique . . . . .           | 150° |
| » m.-xylène-sulfonique . . . . .            | 120° |
| » o.-xylène-sulfonique . . . . .            |      |
| » p.-xylène-sulfonique . . . . .            |      |
| » pseudocumol-sulfonique . . . . .          | 115° |
| » mésitylène-sulfonique . . . . .           | 100° |
| » cymène-sulfonique . . . . .               | 130° |
| » tétraméthylbenzine-sulfonique (1.2.3.5) . | 120° |
| » m.-méthylisopropylbenzine-sulfonique .    |      |
| » diméthyléthylbenzine-sulfonique (1.2.4) . |      |
| » naphthyle- $\beta$ sulfonique . . . . .   | 135° |
| » phénol-p.-sulfonique . . . . .            | 116° |
| » p.-crésol-o.-sulfonique . . . . .         | 120° |
| » p.-isobutyle-phénol.-o.-sulfonique . . .  | 110° |

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 148.

De là, la possibilité de séparer certains carbures par *hydrolyse fractionnée* de leur dérivé sulfonique.

L'opération s'effectue dans un ballon muni d'un thermomètre et d'un tube amenant la vapeur d'eau.

Les températures ci-dessus indiquent le commencement de l'*hydrolyse*, qui est alors très faible, et il faut toujours dépasser de quelques degrés cette température. ED. W.

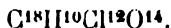
**Sur le trichloropyrogallol :** par M. Ch.-S. WEBSTER (1).

MM. Stenhouse et Groves, en traitant le pyrogallol en solution acétique par le chlore, ont obtenu des produits complexes, le *mairougallol* et le *leucogallol* (t. 96, p. 207). La formation de ces produits a lieu en deux phases :

Dans la première, suivant l'auteur, il se produit du pyrogallol trichloré, qui donne ensuite naissance par chloruration et oxydation aux produits de condensation ci-dessus.

Pour préparer le trichloropyrogallol  $C^6Cl^3(OH)^3$ , l'auteur dissout 5 grammes de pyrogallol dans 12<sup>cc</sup>,5 d'acide acétique fort (à 60 0/0), puis fait passer un rapide courant de chlore à travers la solution maintenue froide. Après une demi-heure, la solution devenue rouge brun se prend en un magma de fines aiguilles. On lave celles-ci avec de l'acide acétique, et on les fait cristalliser dans l'alcool ou dans la benzine. Elles ont pour composition  $C^6Cl^3(OH)^3.3H^2O$ . Elles présentent la réaction du tribromopyrogallol : coloration bleue par les terres alcalines. Chauffé, ce corps fond à 115° et fournit un sublimé présentant les mêmes réactions. Cette sublimation est accompagnée d'une perte de poids de 20 0/0 ( $3H^2O = 19$  0/0), due en partie au départ de HCl. Le corps perd  $2H^2O$  sur l'acide sulfurique et presque tout le reste à 110°; il fond alors à 177°.

Le trichloropyrogallol est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans son poids d'eau bouillante, d'où il se dépose en fines aiguilles par le refroidissement; l'eau le décompose à la longue. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther à froid; dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme à chaud. Traité par le chloroforme saturé de chlore, il est converti en *leucogallol*



L'auteur a préparé le mairougallol d'après le procédé de A. [Journal of the chemical Society, t. 45, p. 205.

MM. Stenhouse et Groves, mais en évitant de chauffer; le rendement s'est élevé à 50 0/0.

*Tribromopyrogallol.* — Stenhouse a obtenu du tribromogallol en traitant le tannin par le brome. L'auteur, en opérant en présence de l'acide acétique, et non du brome en excès et en achevant la réaction au bain-marie, l'a obtenu ainsi en grande quantité.

ED. W.

**Sur les dérivés de l'aldéhyde phénylacétique ;**

par **M. C. FORRER** (1).

L'aldéhyde, employée pour ces recherches, a été préparée d'après le procédé d'Erlenmeyer, en distillant, avec du carbonate de soude, de l'acide phénylchlorolactique.

*ω-dichloréthylbenzine*  $C^6H^5.CH^2.CHCl^2$ . — On ajoute goutte à goutte l'aldéhyde à un excès de  $PCl^5$  refroidi avec de la glace. On lave à l'eau pour détruire l'oxychlorure de phosphore, et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Ce dérivé chloré est peu stable; il se décompose peu à peu avec dégagement d'acide chlorhydrique. La potasse alcoolique le transforme en *ω*-chlorostyrol  $C^6H^5CH : CHCl$ .

*Nitration de l'aldéhyde phénylacétique.* — On ajoute goutte à goutte 1 partie d'aldéhyde à 10 parties d'acide nitrique

$$D = 1.47 - 1.50 - 1.55$$

refroidi à  $-10-15^\circ$ . On verse sur de la glace, on ajoute de l'éther et du carbonate de soude en évaporant l'éther, il reste une résine rouge qu'on distille avec la vapeur d'eau; on épuise par l'éther et on soumet le corps soluble dans l'éther à une nouvelle cristallisation avec la vapeur d'eau. Il passe d'abord des lamelles qui font place ensuite à de fines aiguilles, fusibles à  $134-136^\circ$ . Les premières fondent à  $100-106^\circ$ ; traitées par les réducteurs, elles fournissent de l'indol.

Le corps cristallisé en aiguilles, oxydé par l'acide chromique, fournit de l'acide p.-nitrobenzoïque. Ce corps, cristallisé en lamelles, est donc le dérivé orthonitré; celui qui cristallise en aiguilles est constitué par le dérivé paranitré.

G. DE B.

**Sur l'action des acides organiques bibasiques sur l'hydrazobenzine ; par **M. E. BANDROWSKI** (2).**

*Anhydride phtalique.* — On chauffe pendant 2-3 heures, à  $120-$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. **17**, p. 982.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. **17**, p. 1181.

130°, 1 molécule d'hydrazobenzine et 2 molécules d'anhydride phthalique; on reprend par l'alcool et la benzine, le produit de la réaction et on fait cristalliser le résidu dans la nitrobenzine bouillante.

On obtient des aiguilles jaunes, soyeuses, fusibles au-dessus de 360°, qui se subliment presque sans décomposition dans une atmosphère d'acide carbonique.

Le produit obtenu a pour formule  $C^{28}H^{16}Az^2O^4$ ; il est constitué par de la *diphthalyl-diparabenzidine*. On obtient le même corps en chauffant à 200° la diparabenzidine, fusible à 124°, avec de l'anhydride phthalique.

La partie soluble dans la benzine et l'alcool renferme du phthalanile, de l'azobenzine et une substance qui cristallise dans l'alcool en lamelles, fusibles à 193-195°, et qui est probablement constituée par de la *diphthalyl-paraorthobenzidine*.

La diphthalyl-diparabenzidine, chauffée à 140°, avec de l'acide sulfurique, se scinde en benzidine et en acide phthalique.

L'acide nitrique fumant la transforme en un *dérivé dinitré* qui forme de petits cristaux jaunâtres.

*Acide oxalique.* — L'acide oxalique déshydraté réagit déjà à 50° sur l'hydrazobenzine. Il se dégage des torrents de vapeur d'eau et la température s'élève jusque vers 150°. On achève l'opération en chauffant au bain d'huile à 13-14° pendant quelques heures. On épuise par l'alcool; le résidu est insoluble dans tous les dissolvants. Il a pour formule  $C^{16}H^{12}Az^2O^4$ . Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une liqueur verte; l'eau précipite de cette dissolution des flocons d'un gris violacé, solubles en rouge dans les dissolutions alcalines étendues. Ces liqueurs sont décolorées par le zinc en poudre; elles se colorent de nouveau à l'air.

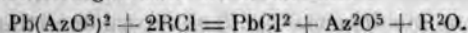
La dissolution sulfurique, chauffée à 160°, se décompose; il se dégage de l'oxyde de carbone; par addition d'eau, il se forme peu à peu un précipité cristallin, violet, soluble dans l'eau, dans les acides et les alcalis. Les liqueurs sont décolorées par la poudre de zinc, et se réoxydent facilement à l'air.

En distillant avec 10 parties de poudre de zinc, le corps  $C^{16}H^{12}Az^2O^4$ , on obtient entre autres produits des quantités notables de diparabenzidine. Outre les corps  $C^{16}H^{12}Az^2O^4$ , il se forme, dans l'action de l'acide oxalique sur l'hydrazobenzine, un corps cristallisé, soluble dans l'alcool, qui formera l'objet d'une étude ultérieure.

G. DE B.

**Sur un nouveau mode de formation des anhydrides acides ;**  
par **M. B. LACHOWICZ** (1).

Les chlorures des acides organiques réagissent sur le nitrate de plomb ou d'argent, en donnant de l'anhydride nitrique, un chlorure métallique et l'anhydride organique dont on a employé le chlorure. Soit, par exemple, R', un radical acide mono-atomique ; la réaction générale est la suivante :



Cette réaction peut être appliquée aux acides mono- ou diatomiques de la série grasse et aromatique.

*Anhydride benzoïque.* — On ajoute du nitrate de plomb, finement pulvérisé (6 molécules), à 1 molécule de chlorure de benzoyle. On achève la réaction en chauffant au bain-marie et on épuise le résidu par l'éther qui enlève l'anhydride benzoïque. Le rendement atteint 94 0/0.

*Anhydride acétique.* — On ajoute par petites portions du nitrate de plomb en poudre fine à du chlorure d'acétyle contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on ajoute du nitrate de plomb et on achève la réaction en chauffant au bain-marie. Après refroidissement, on épuise par l'éther et l'on rectifie ; le rendement atteint 90 0/0 du rendement théorique.

*Anhydride phtalique.* — On ajoute du nitrate de plomb à un mélange de 1 volume de benzine et 1 volume de chlorure de phtalyle. On chauffe au bain-marie. On épuise par la benzine. L'anhydride phtalique formé entre en dissolution. Le rendement est théorique.

G. DE B.

**Sur les acides oxalamidés ; par M. H. SCHIFF** (2).

*Ether m.-benzamoxalique*  $\text{OC}^2\text{H}^5.\text{CO}.\text{CO}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$ . On chauffe pendant quelque temps à reflux de l'éther oxalique, de l'alcool absolu et de l'acide m.amidobenzoïque. On purifie le produit, qui se solidifie par le refroidissement, en le faisant cristalliser dans l'alcool. Ce corps fond à 225° en se décomposant en éther oxalyldibenzamique ( $\text{COAzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$ )<sup>2</sup>.

*Ether m.-amidobenzamoxalique*



— Ce corps s'obtient en faisant réagir la m.-amidobenzamide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1281.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 401.

sur l'éther oxalique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 191°.5. Chauffé avec de l'amidobenzamide en excès, il se transforme en *diamide m.-oxalyldibenzamique*  $[\text{CO}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}.\text{AzH}]^2$ ; poudre blanche infusible, presque insoluble dans les dissolvants usuels.

*Acide malonyldibenzamique*  $\text{C}^6\text{H}_5\text{O}^2(\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2$  s'obtient en faisant bouillir à reflux de l'alcool, de l'éther malonique et de l'acide m.-amidobenzoïque. Il se sépare de petites quantités de cristaux.

Le produit principal de la réaction est constitué par l'éther m.-benzamo-malonique  $\text{O}(\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})$ .

L'action de l'éther oxalique sur les acides amidés de la série grasse est beaucoup moins nette.

L'alanine fournit entre autres un corps qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, fusibles à 135-138°, et qui renferme 10.2 0/0 d'azote. Ce corps est très stable et pourrait bien renfermer un résidu d'acide amidopropionique. Il se forme en même temps un mélange d'acides incristallisables, probablement d'acides oxalamidopropioniques.

L'auteur a déterminé en outre le point de fusion de la diéthylloxamide inconnu jusqu'ici. Ce corps fond à 179°. G. DE B.

**Sur l'anhydride thiophthalique ; par MM. GRAEBE et TSCHOKKE (1).**

On ajoute goutte à goutte du chlorure de phtalyle à une dissolution aqueuse concentrée et refroidie de sulfhydrate de sodium; on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique; on laisse refroidir et on filtre. On purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'alcool. L'anhydride thiophthalique fond à 114° et bout à 284°. Il se volatilise facilement avec les vapeurs d'eau. Traité par la soude caustique bouillante, il régénère de l'acide phtalique ordinaire. L'anhydride thiophthalique présente une grande tendance à perdre  $\text{H}^2\text{S}$ . On n'a réussi à préparer ni des éthers ni des sels à l'état solide.

*Thiophthaléine de la résorcine.* — On chauffe pendant 4-5 heures 8 grammes d'anhydride thiophthalique, 11 grammes de résorcine et 30 centimètres cubes de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ . On dissout la masse dans  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , on précipite par  $\text{HCl}$  et on enlève l'anhydride thiophthalique non attaqué par le chloroforme.

La thiofluorescéine ainsi obtenue se dissout aisément dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1175.

l'alcool et dans les alcalis. Ces dernières solutions sont d'un rouge fuchsine et présentent une fluorescence d'un vert intense. La thiofluorescéine, bromée en dissolution acétique, fournit une éosine qui teint la laine et la soie en nuances plus rouges que l'éosine ordinaire.

G. DE B.

**Sur les matières colorantes dérivées du pyrrol :**

par MM. V. MEYER et O. STADLER (1).

Les auteurs ont étudié quelques réactions colorées du pyrrol. Les phénomènes qui ont lieu sont d'une nature très complexe, et il n'a pas été possible d'établir la composition des produits formés.

Si, à une dissolution de phénanthrène-quinone dans l'acide acétique, on ajoute du pyrrol et de l'acide sulfurique étendu, il se sépare un précipité brun, qui se dissout en violet rouge dans le chloroforme.

La quinone ordinaire, en solution aqueuse, additionnée de pyrrol, fournit une matière colorante violette, soluble dans l'eau, très instable. En ajoutant de l'acide sulfurique étendu, on obtient un précipité vert, insoluble dans l'éther; il se forme en même temps de l'hydroquinone.

Dans l'action du pyrrol sur l'isatine, il se forme également une substance incolore, outre la matière colorante bleue qui a été étudiée il y a quelque temps par M. Meyer d'un côté et par MM. Ciamician et Silber de l'autre.

G. DE B.

**Sur la canarine (2).**

La maison Durand et Huguenin de Bâle et de Lyon a introduit dans le commerce une nouvelle matière colorante jaune, la *canarine*, qui est le produit de l'action du chlore ou du brome sur l'acide sulfocyanique.

D'après Prochoroff et Miller, on prépare cette substance en ajoutant à un mélange de 370 centimètres cubes acide sulfurique, 660 centimètres cubes acide chlorhydrique, et 1,380 centimètres cubes eau, un mélange intime de 1 kilogramme de sulfocyanate de potassium et 1/2 kilogramme de chlorate de potasse. On a soin de ne pas laisser la température s'élever au-dessus de 60°. On peut encore opérer de la manière suivante : On dissout 1 kilogramme de sulfocyanate de potassium dans 1 litre d'eau,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1034.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 253, p. 130.



on ajoute 20 centimètres cubes de HBr ou HCl, et on additionne la liqueur, en refroidissant, de 1 kilogramme de brome. Il se sépare un précipité orangé dont le poids atteint 46 0/0 du poids du sulfocyanate employé. Ce produit, lavé à l'eau, constitue la canarine brute. On le purifie en dissolvant dans la potasse, et précipitant par l'alcool et en décomposant par HCl le sel potassique ainsi obtenu. La canarine, desséchée à 100°, se présente sous forme d'une poudre d'un rouge brun, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans la potasse et dans l'acide sulfurique concentré. La canarine paraît être constituée par du persulfocyanogène. O. Miller s'élève contre cette assertion. D'après lui, la canarine et le persulfocyanogène ne sont point identiques.

Pour l'emploi en teinture, Prochoroff et Miller recommandent de dissoudre à chaud 1 partie de canarine dans 1 partie de potasse caustique et 20 parties d'eau; on ajoute 9—16 0/0 de savon et on laisse refroidir. Il faut éviter les eaux calcaires et magnésiennes qui précipitent la matière colorante. On presse les pièces dans une cuve à roulettes, on exprime et on expose pendant quelques heures à l'air. Ce mode d'emploi est donc analogue à celui du rocou. M. Horace Koechlin a modifié avantageusement le procédé de Prochoroff et Miller. On ajoute à 1 litre d'eau 100 grammes de canarine, 100 grammes de borax et on fait bouillir. On teint comme pour l'alizarine.

Les nuances réalisées avec la canarine résistent admirablement à l'action de la lumière et au savonnage. H. Schmidt a reconnu que la canarine pouvait servir de mordant pour les couleurs basiques d'aniline. Les nuances ainsi obtenues par association sont très stables. Ces propriétés et le bas prix de la matière colorante elle-même paraissent lui assurer un certain avenir.

G. DE B.

**Action de l'acide sulfurique concentré sur la nitro-anthraquinone : par M. J. LIFSCHUTZ (1).**

L'auteur a étudié l'action de l'acide sulfurique concentré sur la dinitro-anthraquinone I, IV.

Il a obtenu ainsi des matières colorantes qui doivent être envisagées comme des oxy-amido-anthraquinones. Ces recherches ont ainsi confirmé les idées de Liebermann et Hagen à ce sujet.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 891.

Les produits obtenus dérivent de l'union de deux restes d'anthraquinone. Leur molécule renferme un noyau de 28 atomes de carbone.

La dinitro-anthraquinone a été préparée d'après la méthode de Roemer. L'action de l'acide sulfurique donne lieu aux mêmes phénomènes décrits par Liebermann et Hagen.

Le produit de la réaction précipité par l'eau constitue une matière d'un rouge brunâtre qui se redissout en grande partie en violet bleu dans les alcalis.

Ce mélange renferme 4 matières colorantes qu'on peut diviser en deux groupes; le premier contient deux matières colorantes solubles dans les alcalis à froid, le second renferme également deux matières colorantes insolubles dans l'alcali à froid. Voici les propriétés caractéristiques de ces 4 produits en solution alcoolique :

1a rouge, soluble dans les alcalis à froid.

1b violet rouge, soluble dans les alcalis à froid.

2a bleu, insoluble à froid dans les alcalis.

2b rouge, insoluble à froid dans les alcalis.

Les dissolutions alcalines de ces quatre matières colorantes sont précipitées en flocons bruns par l'addition d'acide chlorhydrique. Ces corps se dissolvent sans altération dans l'acide sulfurique concentré. Ils peuvent être sublimés en subissant une décomposition partielle. Leurs vapeurs sont rouges ou violettes analogues à celles de l'indigotine. Chauffés avec du zinc en poudre ils donnent de l'anthracène.

La séparation de ces matières colorantes peut être effectuée de la manière suivante :

On fait bouillir le produit pâteux brut 2 ou 3 fois avec de la potasse à 2 0/0. Le résidu est constitué pour la majeure partie par la matière colorante de 2 a. La liqueur alcaline laisse déposer par le refroidissement un précipité volumineux d'un violet rouge constitué par un mélange des sels alcalins de 2 a et 2 b qui est insoluble dans l'eau froide. On filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un mélange de 1 a et 1 b; on traite par l'alcool bouillant en quantité insuffisante pour dissoudre le tout et on laisse refroidir. Le résidu est constitué surtout par 1 b; on achève la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool jusqu'à ce que l'examen spectroscopique montre que l'on a affaire à un produit

Pour séparer 2 a de 2 b on traite la masse insoluble dans la potasse, et le produit déposé par le refroidissement de la liqueur alcaline par l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie. On verse la liqueur dans une grande quantité d'eau, on chauffe à l'ébullition, on laisse refroidir, on filtre et on lave l'eau.

La masse pâteuse telle quelle est épuisée par un mélange de parties égales de benzine et d'alcool. La liqueur d'un violet bleu foncé est évaporée; on obtient une masse cristalline à reflets cuivrés qu'on traite par une certaine quantité d'alcool; 2b se dissout. Le résidu est lavé avec un mélange d'éther et d'alcool jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus la bande d'absorption entre D et E qui est caractéristique pour le corps rouge 2b.

*Matière colorante 1a*:  $C^{28}H^{17}Az^3O^9$ . — Ce produit cristallise dans l'alcool étendu en petites aiguilles, douces d'éclat métallique; il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble à chaud; la solution présente la nuance de la fuchsine; il est soluble dans l'alcool, moins soluble dans la benzine et dans l'éther. Il se redissout dans les alcalis étendus avec une coloration d'un violet bleu foncé.

*Matière colorante 1b*:  $C^{28}H^{17}Az^3O^{12}$ . — Ce produit est peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et dans la benzine; ces solutions sont douées d'une fluorescence jaune et ont un spectre d'absorption caractéristique qui présente 2 raies intenses bien délimitées dans le vert, accolées chacune à une raie plus faible, une assez faible au milieu du bleu et une entre le jaune et le vert. Ce corps se dissout sans altération en violet bleu dans l'acide sulfurique concentré; le liquide est doué d'une fluorescence rouge-brun. Son spectre d'absorption est caractérisée par deux larges bandes dans le jaune et dans le vert ou une raie fine dans le rouge. La dissolution de cette matière colorante dans les alcalis est d'un bleu foncé. Chauffé, ce produit donne une vapeur d'un violet rouge qui se condense en petites aiguilles brunes.

*Matière colorante 2a*:  $C^{28}H^{18}Az^4O^7$ . — On l'obtient à l'état de pureté par cristallisation dans un mélange de benzine et d'alcool.

Il se présente alors en aiguilles brunes à éclat cuivré, insolubles dans l'eau. Il se dissout dans les alcalis étendus et bouillants et se précipite par le refroidissement. Il est peu soluble

ans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans la benzine. Les dissolutions sont de couleur bleue et fluorescente. Leur spectre d'absorption renferme deux larges bandes en A et en D; en solution diluée, ces bandes sont accompagnées chacune d'une fine raie. La matière se sublime en aiguilles cuivrées en donnant une vapeur bleue.

**Matière colorante 2b :**  $C^{28}H^{17}Az^3O^9$ . — Ce produit est peu soluble dans les alcalis; les dissolutions de couleur violette laissent déposer par le refroidissement des flocons d'un rouge brun.

100 grammes de dinitro-anthraquinone ont fourni :

|             |                      |    |
|-------------|----------------------|----|
| 20 — 25 gr. | matière colorante 1a |    |
| 8 — 10 gr.  | "                    | 1b |
| 7 — 8 gr.   | "                    | 2a |
| 3 — 4 gr.   | "                    | 2b |

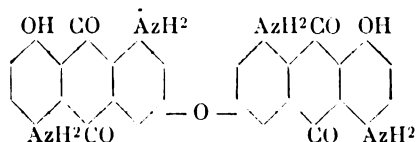
La constitution de ces produits a été établie en les soumettant à l'action de l'acide nitreux.

On dissout les matières colorantes dans de l'acide sulfurique concentré et on ajoute en chauffant légèrement de petits fragments de nitrite de potassium. Après refroidissement on verse la liqueur d'un rouge brun dans une grande quantité d'alcool absolu et on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement gazeux.

On filtre à chaud pour séparer le sulfate de potassium, on élimine l'alcool par évaporation et on ajoute de l'eau. Le corps formé se précipite sous forme de flocons volumineux constitués par une dioxyanthraquinone. Les rendements sont presque théoriques.

On a obtenu ainsi en partant du corps 2a de l'anthrurufine; il est donc constitué par l'anhydride d'une diamido-anthrurufine.

Les groupes nitryle de l'anthraquinone dinitrée et par conséquent les groupes  $AzH^2$  de la matière colorante qui en dérive, se trouvant dans la position de l'anthrurufine, on peut attribuer au corps 2a la formule de structure suivante.

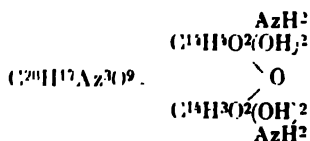


Le corps 1a sous l'influence de l'acide nitreux fournit de la *m. benzdioxyanthraquinone* de Schunk et Roemer (1), et une nouvelle

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1225.

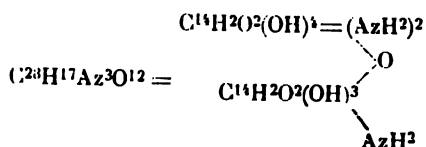
dioxyanthraquinone qui est probablement le dixième et dernier isomère prévu par la théorie. On sépare ces deux produits en traitant le mélange par l'eau de baryte bouillante. La partie soluble est la méta-benzo-dioxyanthraquinone. La partie insoluble dans l'eau de baryte est traitée par l'acide chlorhydrique. Ce corps cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un rouge foncé, solubles en rouge violacé dans les alcalis, en jaune rougeâtre dans l'acide sulfurique. Il se sublime à une température peu élevée en lamelles ou en aiguilles orangées fusibles à 175-180°. Son dérivé acétylé cristallise en aiguilles d'un jaune gris fusible à 160-165°. Il ne teint pas les mordants.

La matière colorante 1a, a donc probablement la formule



Comme on n'obtient pas de trioxyanthraquinone dans le traitement à l'acide nitreux, il faut admettre que ce réactif détermine en même temps une réduction du groupe OH. Un fait analogue a été observé par Nienhaus (1) qui en traitant l'alizarine, ou la purpurine en dissolution dans l'acide sulfurique concentré par l'acide nitreux a obtenu de l'anthraquinone.

Le corps 1b traité par le nitrite de potassium donne nettement une dioxyanthraquinone identique au nouveau corps décrit ci-dessus. On doit donc admettre dans ce cas aussi une réduction par l'acide nitreux et attribuer au corps 1b la formule



Quant au corps 2b il fournit également un produit unique sous forme de flocons d'un jaune brun. Ce corps paraît être constitué par de la chrysazine. Il se sublime à une température peu élevée en longues lamelles jaunes fusibles à 191-193°. Il forme avec la baryte une laque insoluble. La composition n'a pu être déterminée, faute de matière.

G. DE B.

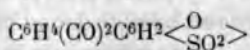
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 8, p. 774.

De l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide  $\alpha$ -nitroanthraquinone-sulfonique et sur la constitution de ce dernier corps : par M. J. LIFSCHUTZ (1).

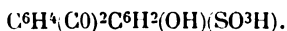
La matière première a été préparée d'après les indications de Claus. La constitution de cette substance a été déterminée par la transformation en dioxyanthraquinone qui a été effectuée de la manière suivante.

*Réduction du corps nitré.* — On mélange 1 partie d'acide nitré avec 2 parties d'étain en limaille, on ajoute de l'acide chlorhydrique de manière à former une pâte et on chauffe jusqu'à ce que la réaction se produise. Après refroidissement on ajoute une petite quantité d'eau et on filtre; on dissout les cristaux dans le carbonate de soude en dissolution concentrée et bouillante, on filtre à chaud; par le refroidissement le sel sodique  $C^{14}H^6O^2(AzH^2)(SO^3Na)$  cristallise en aiguilles soyeuses orangées qu'on sèche sur une plaque poreuse. Ce sel est très soluble dans l'eau, les acides minéraux précipitent l'acide libre sous forme d'aiguilles d'un gris d'argent.

*Anhydride érythroxy-anthraquinone-sulfonique*



On dissout le dérivé amidé dans l'acide acétique, on chauffe à l'ébullition et on ajoute à la liqueur qui est d'un rouge foncé, du nitrite de soude en solution étendue jusqu'à ce qu'il y ait un commencement de décoloration; le liquide devient rapidement d'un jaune pâle et il se sépare une substance en aiguilles grises constituée par l'anhydride à l'état de pureté. Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et peu soluble dans l'acide acétique cristallisable. Les acides minéraux étendus ne l'attaquent pas, même à l'ébullition. Il se dissout à chaud dans les alcalis; par addition d'acide chlorhydrique concentré, il se précipite une poudre jaune clair constituée par l'acide libre



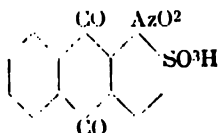
Ce corps se prépare plus avantageusement en chauffant pendant 2 heures à 150-160° l'anhydride avec de l'acide chlorhydrique. Il se sépare alors en belles lamelles, jaunes, brillantes, qu'on filtre, qu'on lave à l'acide chlorhydrique et qu'on dessèche.

Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les sels se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft.* t. 17, p. 899.

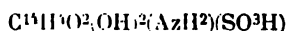
dissolvent dans l'eau avec une couleur d'un beau rouge. Par l'addition de nitrate d'argent à la dissolution aqueuse, on obtient le sel d'argent sous forme d'une poudre jaune qui cristallise dans l'eau en lamelles d'un jaune d'or.

Cet acide ainsi que son anhydride fondus avec la potasse fournissent de l'alizarine. Cette réaction donne la clef de la constitution de l'acide  $\alpha$ -nitro-anthraquinone-sulfonique, qui doit être formulé de la manière suivante.



*Action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide nitro-anthraquinone-sulfonique.* — On introduit dans un ballon 1 partie d'acide nitro-anthraquinone-sulfonique pur et 15 parties d'acide sulfurique concentré. A 190° tout entre en dissolution. A 211° il se manifeste une vive réaction. Celle-ci étant achevée, on ajoute 2 volumes d'eau. Au bout de peu de temps, il se sépare un précipité de couleur foncée, soluble dans l'eau en rouge fuchsine.

On filtre à la trompe, on dessèche sur une plaque poreuse; on dissout dans l'eau, on évapore, on dessèche de nouveau et on répète ces opérations jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique. Le produit est traité par l'alcool qui dissout la matière colorante rouge formée; le résidu peu soluble est constitué par une matière colorante violette qui se forme en petite quantité. La dissolution alcoolique additionnée d'éther, fournit une poudre brune cristalline, verte à l'état sec. Ce corps est constitué par un *acide dioxamido anthraquinone-sulfonique*.



Il se dissout en rouge dans l'eau et l'alcool; la solution alcoolique est fluorescente. Les alcalis se dissolvent avec une coloration d'un violet blou.

G. DE B.

**Préparation de dérivés chlorés de l'anthracène et de l'anthraquinone en partant d'acide tétrachlorophthique; par M. G. KIRCHER (1).**

Lorsqu'on fait agir la benzine sur l'anhydride tétrachlorophthique en présence de chlorure d'aluminium d'après la méthode de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1167.

Friedel et Crafts, on obtient l'acide *tétrachlorobenzoylbenzoïque*  $\text{C}^6\text{Cl}_4(\text{CO}.\text{C}^6\text{H}_5)(\text{COOH})$ . En chauffant ce corps au bain-marie avec de l'acide sulfurique fumant, il se transforme en dérivés de l'anthracène. On expose le liquide en couche mince à l'action de l'air humide; on filtre la masse brune obtenue et on lave à l'eau qui enlève un dérivé sulfoné; ce qui reste sur le filtre est constitué par de l'anthraquinone tétrachlorée. On dissout dans le chloroforme et on précipite par l'alcool. On obtient ainsi de belles aiguilles jaunes fusibles à  $191^\circ$  qui d'après leur mode de formation ont pour formule  $\text{C}^6\text{Cl}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}^6\text{H}_4$ . La soude fondante décompose complètement ce corps en donnant de l'acide phthalique.

L'acide nitrique fumant à  $140^\circ$  oxyde ou entraîne le noyau non chloré; on obtient de l'acide tétrachlorophthalique et un corps nitré, qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à  $229-230^\circ$ .

*Anthracène tétrachloré*  $\text{C}^6\text{Cl}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} > \text{C}^6\text{H}_4$ . Cette substance prend naissance lorsqu'on chauffe pendant 4 heures à  $215-220^\circ$  1 gramme d'acide benzoyl-benzoïque avec 1/2 gramme de phosphore et 4<sup>cc</sup>,5 d'acide iodhydrique bouillant à  $127^\circ$ . On traite la masse par la soude et on dissout le résidu dans le chloroforme. Par addition d'alcool, à la dissolution chloroformique, il se précipite de fines aiguilles, fusibles à  $148-149^\circ$ , constituées par l'anthracène tétrachloré.

*Anthracène dichloré*  $\text{C}^6\text{H}_2\text{Cl}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} > \text{C}^6\text{H}_4$ . Ce corps s'obtient en faisant bouillir de l'anthraquinone tétrachlorée avec 3-4 parties de poudre de zinc et un excès d'ammoniaque, jusqu'à disparition de la coloration rouge. On épuise le résidu métallique par l'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles, fusibles à  $255^\circ$ . Cette substance paraît renfermer une petite quantité d'anthracène trichloré, provenant d'une réduction insuffisante. Soumis à l'oxydation, il fournit de l'anthraquinone dichlorée fusible à  $261^\circ$ .

*Anthraquinone octochlorée*  $\text{C}^6\text{Cl}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}^6\text{Cl}_4$ . En soumettant le tétrachlorophthalate de calcium à la distillation sèche, on obtient de très petites quantités d'une substance qui se sublime en aiguilles jaunes, fusibles à  $210-215^\circ$ . Ce produit est probablement constitué, par le dérivé octochloré de l'anthraquinone.



Sur le dinitro- $\beta$ -naphtol ; par MM. GRAEBE et DREWS.

Wallach et Wichelhaus, en nitrant le  $\beta$ -naphtol en dissolution alcoolique, ont obtenu un dérivé dinitré fusible à 194°. Les auteurs ont préparé ce même corps par une voie détournée.

La  $\beta$ -naphtylamine est transformée d'après les méthodes usuelles en dérivé diazoïque qui est ensuite soumis à l'ébullition avec de l'acide nitrique étendu. Le dinitro- $\beta$ -naphtol qui prend naissance se sépare : on le purifie en le traitant par la potasse et en reprécipitant par l'acide chlorhydrique.

Le sel potassique renferme deux molécules d'eau de cristallisation. Il teint la laine et la soie en jaune. Le  $\beta$ -naphtol dinitré soumis à l'oxydation se transforme en acide *nitrophthalique* 1.2.4, fusible à 160°. Cette réaction indique que le dinitro-naphtol renferme les groupes  $AzO^2$  dans deux noyaux différents ; celui de ces groupes qui se retrouve dans le noyau exempt de OH occupe la position  $\beta$ .

Si on chauffe à 100° le sel d'argent du dinitro-naphtol avec l'iode d'éthyle, on obtient un *éther éthylique*, sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 138°. L'ammoniaque à 140° transforme ce produit en une *dinitro- $\beta$ -naphtylamine*, fusible à 238°. Cette dernière transformée en dérivé diazoïque et décomposée par l'alcool bouillant fournit une nouvelle *dinitro-naphtaline* fusible à 161.5.

G. DE B.

Sur la  $\beta$ -éthylnaphtaline ; par M. O. BRUNEL (2).

L'auteur a préparé la  $\beta$ -éthylnaphtaline en faisant agir le bromure d'éthyle et le sodium sur la  $\beta$ -bromo-naphtaline préparée avec le  $\beta$ -naphtol et  $PCl_5$ .

On chauffe au bain-marie la naphtaline bromée et le sodium en ajoutant peu à peu le bromure d'éthyle. On épuise par l'éther le produit de la réaction et on rectifie.

La  $\beta$ -éthylnaphtaline forme une huile incolore, bouillant à 250-251°, qui se solidifie à 19°.

La combinaison avec l'acide picrique cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 69°.

On obtient ce même corps, d'après la méthode de Friedel et Crafts, en faisant agir le bromure d'éthyle sur la naphtaline, en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1170.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1179.

présence du chlorure d'aluminium. Dans cette réaction se forme une petite quantité du dérivé  $\alpha$ .

Toutes ces expériences, effectuées en vue de préparer d'une manière analogue la  $\beta$ -méthyl-naphtaline, ont échoué. Le zinc-méthyle lui-même, à une température de 250°, n'agit pas sur la naphtaline bromée.

G. DE B.

#### Nouvelles synthèses de dérivés naphtaliques :

par MM. Ad. BAEYER et W.-H. PERKIN (1).

Les auteurs ont montré récemment que le sodium-malonate d'éthyle réagit sur le dibromure de xylène pour fournir l'acide hydrindonaphtène-dicarbonique. Pour obtenir un dérivé se rapportant à la naphtaline elle-même, ils sont partis de l'éther acétylène-tétracarbonique de MM. Conrad et Bischoff. Cet éther fournit une combinaison sodique qui exerce les mêmes réactions que le sodium-malonate d'éthyle.

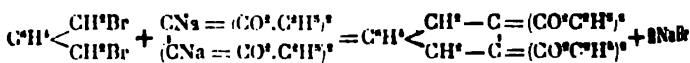
La combinaison sodique forme un précipité dense, blanc, lorsqu'on ajoute 2 molécules d'éthylate de sodium à 1 molécule d'éther acétylène-tétracarbonique. Pour faire réagir cette combinaison sur le xylène dibromé, on a chauffé à 130° en tubes scellés, 1 molécule de ce bromure dissoute dans 5 parties d'alcool, 1 molécule d'éther acétylène-tétracarbonique, dissoute dans 5 parties d'alcool, et 2 atomes de sodium dissous dans 15 parties d'alcool. Le contenu des tubes a alors été traité par la potasse alcoolique, l'alcool a été distillé et le résidu a été extrait par l'éther pur, après addition d'un acide. L'extrait éthéré, chauffé peu à peu à 185°, perd de l'eau et  $\text{CO}_2$  et se concrète par le refroidissement en une masse cristalline qui constitue l'anhydride tétrahydrônaphthaline-dicarbonique  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^3$ . C'est une poudre cristalline, fusible à 184° et sublimable en aiguilles, peu soluble dans l'éther, qui l'abandonne en grands prismes quadrangulaires. Cet anhydride est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, qui le convertit en acide  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$ . Celui-ci est précipité de ses sels en tables rhomboïdales peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. Il fond à 199° en se convertissant en anhydride. Le sel d'argent



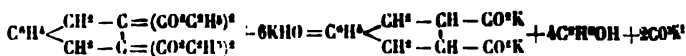
est un précipité cristallin que la chaleur décompose en donnant un mélange d'anhydride  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^3$  et de naphtaline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 448.

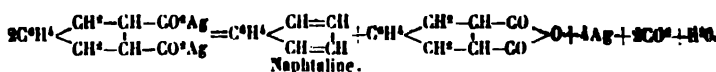
La formation de l'acide, ou plutôt de l'éther tétrahydronaphtaline-tétracarbonique a lieu d'après l'équation :



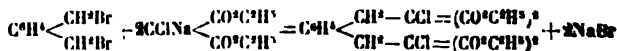
Cet éther tétracarboné est décomposé par la saponification suivante :



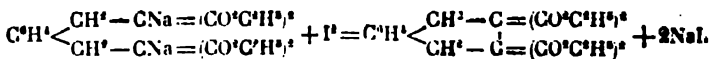
Enfin la décomposition du sel d'argent par la chaleur est représentée par l'équation :



Lorsqu'on fait réagir 1 molécule de bromure d'orthoxylène sur 2 molécules de sodium-chloromalonate d'éthyle, en solution alcoolique, il se sépare du bromure de sodium et l'on obtient une huile se concrétant en cristaux volumineux et constituant l'*o. xylylène-dichlorodimalonate d'éthyle* :



L'éther *o. xylylène-dimalonique* a été obtenu en traitant l'éther chloré, en solution acétique, par la poudre de zinc. Traité par l'éthylate de sodium, il fournit une combinaison sodique que l'iode, en solution dans l'éther, transforme en éther tétrahydronaphtaline-tétracarbonique.



ED. W.

Sur l'acide hydroparacoumarique ; par M. E. STORER (1).

*Synthèse de l'acide hydroparacoumarique.* — Le point de départ pour cette synthèse est l'éther p.-nitrocinnamique, fusible à 137°. On réduit cet éther par la poudre de zinc et HCl, en présence de l'alcool. Si l'on empêche la température de s'élever, la réduction ne porte que sur le groupe AzO<sup>2</sup>, sans atteindre l'acide cinnamique lui-même. On laisse donc l'élévation de température se produire, de manière à obtenir l'acide p.-amido-hydrocinnamique. Après 24 heures, on filtre, on neutralise par CO<sup>2</sup>Na<sup>2</sup> et on

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 233, p. 57 à 61.

précipite le chlorure zincique double de l'acide p. cinnamique par l'acétate de zinc. Le sel double se précipite en lamelles solubles dans HCl; peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. On le dissout dans l'acide sulfurique étendu, et on y ajoute la quantité théorique d'azotite de sodium en solution aqueuse. On chauffe lentement pour détruire la combinaison diazoïque, on concentre et on épuise le résidu de la concentration par l'éther. Ce dernier abandonne par l'évaporation l'acide hydroparacoumarique  $C^9H^{10}O^3$  (produit par substitution de HO à  $AzH^2$ ). Cet acide, après décoloration par le noir animal, cristallise dans l'eau en prismes jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide. L'éther l'abandonne en prismes clinorhombiques, fusibles à  $128-129^\circ$ , offrant les faces  $p$ ,  $m$ ,  $a$   $1/2$ ; rapport des axes  $1,4511 : 1 : 1,2773$ ; inclinaison  $= 78^\circ 10'$ . Cet acide donne avec le réactif de Millon la même réaction que la tyrosine. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, contrairement à ce qu'ont annoncé Hlasiwetz et MM. Glaser et Buchanan. Le sel ammoniacal se dépose en cristaux radiés. Le sel de cuivre forme de beaux prismes bleu-vert. Le sel d'argent est soluble dans l'eau et forme des cristaux microscopiques. L'éther constitue une huile épaisse, douée de l'odeur de la rhubarbe. L'amide, soluble dans l'eau chaude, cristallise en faisceaux d'aiguilles et peut être sublimée.

*Action du brome.* — L'addition d'eau de brome à une solution étendue d'acide hydroparacoumarique, jusqu'à ce que cette solution reste colorée en jaune, donne un précipité d'acide dibromohydroparacoumarique  $C^9H^2(OH)Br^2.CH^2.CH^2.CO^2H$ , qui cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à  $107-108^\circ$ . L'eau le précipite de sa solution acétique en aiguilles. Le sel d'ammonium neutre  $C^9H^2Br^2(AzH^4O).CH^2.CH^2.CO^2AzH^4$  se dépose de la solution alcoolique de l'acide, additionnée d'ammoniaque, en aiguilles incolores; la solution aqueuse se décompose par la concentration. Le sel d'argent  $C^9H^2Br^2O^3Ag^2$  est un précipité amorphe.

*Action de l'acide azotique.* — L'acide azotique concentré, pur et froid, transforme l'acide hydroparacoumarique en dérivé dinitré, qui se dépose entièrement lorsqu'on étend la solution de plusieurs fois son volume d'eau.

L'acide dinitro-parahydrocoumarique est soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose en agrégations dentelées, peu solubles dans l'eau froide. Il possède un pouvoir tinctorial comparable à

celui de l'acide picrique. Il fond à 137°. Il cristallise dans l'acide acétique, en longs prismes aplatis, appartenant au type orthorhombique. Il forme des sels neutres et des acides; ces derniers décomposent les carbonates. Dans les sels acides, c'est l'hydrogène du groupe  $\text{CO}^2\text{H}$  qui est remplacé par le métal, car le sel acide d'argent donne, avec l'iodure de méthyle, le même éther que celui qu'on obtient par l'éthérisation à l'aide de  $\text{HCl}$ .

Le sel acide d'ammonium  $\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{AzH}^2$  s'obtient en évaporant à sec la solution ammoniacale de l'acide, car le sel neutre, qui se précipite en flocons cristallins, par l'addition d'ammoniaque à la solution alcoolique de l'acide, se convertit en sel acide par la dessiccation. Le sel acide cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 230° en se décomposant. Le sel de baryum cristallise en aiguilles mamelonnées jaune-orange; le sel de calcium, en beaux prismes orangés. Le sel de plomb se précipite en aiguilles microscopiques d'un jaune citron. Le sel d'argent acide se précipite en flocons cristallins orangés, solubles dans l'eau bouillante. Le sel neutre  $\text{AgO} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{Ag}$ , obtenu à l'aide de l'acide libre et du carbonate d'argent en excès, cristallise en aiguilles groupées en sphères, plus foncées que le sel acide.

L'éther méthylique acide,  $\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CH}^3$ , obtenu avec le sel d'argent et l'iodure de méthyle, ou plutôt par l'alcool méthylique, l'acide libre et  $\text{HCl}$ , cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, très peu solubles dans l'eau bouillante, et cristallisant dans l'alcool aqueux en longues aiguilles incolores et fragiles, fusibles à 87°.

L'éther éthylique acide  $\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$  cristallise en tables hexagonales d'un jaune citron et fond à 74-75°. Ces éthers mono-alkyliques sont à caractère acide et décomposent les carbonates.

Le sel méthylargentique  $\text{OAg} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CH}^3$  cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles rouge brique, groupées en amas spongieux. Le sel éthylargentique se dépose de même en longues aiguilles d'un rouge foncé, groupées en faisceaux ou en sphères. On obtient aisément les éthers neutres à l'aide de ces sels d'argent.

L'éther diméthylique  $\text{OCH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CH}^3$  cristallise de sa solution alcoolique, additionnée d'un peu d'eau, en longues aiguilles incolores et striées, fusibles à 53°.

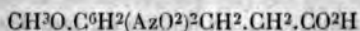
L'éther méthyléthylique  $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}_5(\text{AzO}^2)^2\text{C}$  cristallise en aiguilles brillantes et fragiles ; il fond à 71°.

L'éther éthylméthylique  $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}.\text{C}^6\text{H}_5(\text{AzO}^2)^2\text{C}$  reste facilement liquide et cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles incolores, qui fondent à 36°.

L'éther diéthylique enfin, est en aiguilles aplaties, incolores, ou en lamelles, et fond à 49-50°.

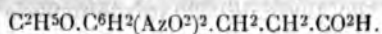
La saponification de ces éthers neutres par la potasse alcoolique, dans le but de convertir le groupe  $\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO}^2\text{K}$ , produit des colorations bleues intenses. Pour produire cette saponification, sans entraîner celle des groupes phénoliques alkylés, on a traité les éthers neutres par un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'eau, au bain-marie (une ébullition prolongée entraînerait une saponification complète). On a obtenu ainsi les deux acides suivants :

*Acide dinitro-méthylhydroparacoumarique*



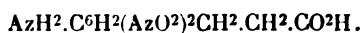
— Il se dépose par l'addition d'eau et par le refroidissement en aiguilles incolores, entrecroisées, très caractéristiques, très peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, fusibles à 124°.

*Acide dinitro-éthylhydroparacoumarique*



— Aiguilles aplaties, incolores, fusibles à 120°.

Les sels de ces acides sont en général incolores. Leurs éthers peuvent s'obtenir par l'action de HCl sur les acides en solution alcoolique, ce qui n'a pas lieu pour les acides alkylanisiques, dont les groupes  $\text{OCH}^3$  ou  $\text{OC}^2\text{H}_5$  se trouvent saponifiés par cette opération. Les acides méthyl- et éthyldinitro-hydroparacoumariques sont saponifiés par les alcalis, avec production d'acide dinitré. L'ammoniaque agit de même sur les groupes  $\text{CH}^3\text{O}$  et  $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}$ , en les remplaçant par  $\text{AzH}^2$ , de manière à produire l'acide dinitro-paramidohydrocinnamique



cette transformation s'effectue à 100°, en vase clos.

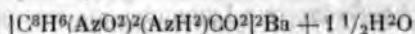
Les éthers neutres sont très stables à l'égard du mélange chromique, tandis que les acides étherés sont facilement transformés en dérivés alkylés de l'acide paroxybenzoïque. C'est ainsi que

l'acide méthylé fournit l'acide dinitranisique. Cette transformation démontre que dans l'acide dinitro- p.-hydrocoumarique les deux groupes  $\text{AzO}^2$  occupent les positions symétriques *ortho* à l'égard du groupe hydroxyle.

L'acide dinitro-paramidohydrocinnamique, dont on a indiqué ci-dessus le mode de formation se précipite par l'addition d'un acide en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante et assez peu dans l'alcool bouillant. Il fond à  $194^\circ$  et déflagre vivement à une température plus élevée. Les sels sont jaunes et sont tous très peu solubles. Le sel d'ammonium



forme des lamelles orangées. Sa solution donne, avec le chlorure de baryum, un précipité cristallin de sel de baryum



qui est très peu soluble, et cristallise en lamelles dorées. Le sel de calcium, encore moins soluble, forme des aiguilles jaunes, ainsi que les sels de plomb et d'argent. Les éthers sont jaunes et bien cristallisés. L'éther méthylque cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles dentelées, orangées et brillantes; fusibles à  $102^\circ$ . L'éther éthylique fond à  $95^\circ$ .

L'acide dinitro-paramidocinnamique régénère l'acide dinitro-hydroparacoumarique par l'action des alcalis, l'acide azoteux paraît être sans action.

Les éthers neutres de l'acide dinitro-hydroparacoumarique donnent, avec la potasse alcoolique, une coloration indigo foncée, qui disparaît par l'addition d'eau; l'acide lui-même ne donne pas cette réaction, mais bien le dérivé paramidohydrocinnamique.

La nitration de l'acide hydroparacoumarique par l'acide azotique, étendu du quart de son volume d'eau, produit, si l'on empêche l'élévation de la température, le dérivé mononitré. L'acide nitro-hydroparacoumarique  $\text{HO.C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$  cristallise en aiguilles orangées, fusibles à  $90^\circ 5$ , peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool froid. Ses sels sont d'un jaune rouge. Les éthers acides sont jaunes. L'éther méthylque fond à  $64^\circ$  et cristallise en aiguilles jaunes. L'éther éthylique forme des prismes aplatis qui fondent à  $38^\circ$ . Ces éthers décomposent les carbonates.

ED. W.

Sur la thébaïne : par M. W.-C. HOWARD (1).

Les relations entre la morphine  $C^{17}H^{19}AzO^3$  et la codéine  $C^{18}H^{21}AzO^3$  sont nettement établies par les travaux de M. Grimaux et de M. von Gerichten. L'auteur a recherché celles qui rattachent la thébaïne  $C^{19}H^{21}AzO^3$  à la morphine. Sa composition fait prévoir la formation d'un homologue de la morphine par fixation de  $H^2$ ; les expériences dans ce sens étant restées sans résultats, l'auteur a eu recours à la fixation du brome.

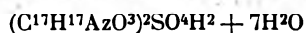
*Tétrabromure de bromothébaïne*  $C^{19}H^{20}BrAzO^3.Br^4$ . — Cette combinaison se sépare lorsqu'on ajoute un excès d'eau bromée à une solution bromhydrique de thébaïne. C'est un produit dense, d'un jaune rouge.

*Bromothébaïne*  $C^{19}H^{20}BrAzO^3$ . — Si l'on arrête l'addition d'eau de brome jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre, on obtient la bromothébaïne que l'ammoniaque précipite en flocons blenâtres. L'étude de ce dérivé n'a pas été poursuivie.

*Dédoublément de la thébaïne*. — Lorsqu'on chauffe vers  $90^\circ$  la thébaïne avec  $HCl$  ou  $HBr$  fumants, il se forme une abondante cristallisation et il y a production de chlorure de méthyle ou de chlorure d'éthyle (?). Les cristaux, séchés dans le vide sur la potasse, sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; mais leur solution alcoolique ne tarde pas à abandonner des cristaux, tandis que l'eau mère devient acide.

La cristallisation primitive constitue le sel acide d'une nouvelle base, la *morphothébaïne*.

Le *chlorhydrate neutre*  $C^{17}H^{17}AzO^3.HCl$ , obtenu par dissolution du sel acide dans l'alcool, forme de petits cristaux brillants, anhydres, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il en est le même du *bromhydrate neutre*  $C^{17}H^{17}AzO^3.HBr$ , qui est en courtes aiguilles soyeuses. L'*azotate*  $C^{17}H^{17}AzO^3.HAzO^3 + 2H^2O$ , cristallise par le refroidissement en faisceaux de cristaux solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool. Le *sulfate*



forme des petits cristaux clinorhombiques qui perdent leur eau à  $100-110^\circ$  dans le vide; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

La morphothébaïne libre est un précipité amorphe, soluble dans un excès d'ammoniaque, peu soluble dans l'eau, soluble

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 527.



dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout aussi dans la benzine, qui l'abandonne en cristaux bien formés, qui fondent à 190-191°. Son chlorhydrate est précipité par tous les réactifs des alcaloïdes; le picrate est un précipité fusible dans l'eau bouillante; l'oxalate est un précipité amorphe, peu soluble.

La morphothébaïne ne donne pas avec l'acide sulfurique la réaction de la thébaïne. Traitée par l'anhydride acétique, elle fournit un dérivé acétylé qui cristallise dans l'alcool faible en lamelles fusibles à 183°; c'est un dérivé monacétylé



*Thébaïne et  $PCl^5$ .* — Le produit de la réaction est un corps neutre, exempt de chlore.

*Méthylodure de thébaïne  $C^{19}H^{21}AzO^3.CH^3I$ .* — Obtenu par l'action d'un excès d'iodure de méthyle sur la thébaïne dissoute dans l'alcool méthylique, ce composé cristallise dans l'alcool en prismes jaunâtres contenant 1 molécule d'alcool de cristallisation, qui se dégage à 100°.

*L'éthylodure de thébaïne  $C^{19}H^{21}AzO^3.C^2H^5I$*  cristallise dans l'alcool en fines aiguilles. Il en est de même du chloro-iodure qu'on obtient en traitant l'iodure par le chlorure d'argent.

Le benzyliodure de thébaïne cristallise en petits mamelons.

ED. W.

**Sur l'écorce de *Remijia purdieana* et les alcaloïdes qu'elle renferme; par M. O. HESSE (1).**

L'auteur donne d'abord la description de l'écorce de *Remijia purdieana* que l'importation croissante du *Quina cuprea* a amenée sur le marché. L'aspect extérieur de ces écorces ne diffère presque pas. Il n'en est pas de même des alcaloïdes qu'elles fournissent. Tandis que l'écorce de *quina cuprea* est caractérisée par la présence de la quinine et de l'homoquinine, celle de *Remijia purdieana* renferme de la cinchonine et un nouvel alcaloïde découvert et décrit récemment par M. Arnaud (2), la *cinchonamine*.

L'auteur y a trouvé en outre plusieurs alcaloïdes nouveaux, la *concusconine*, la *chairamine*, la *conchairamine*, la *chairamidine* et la *conchairamidine*. L'écorce fournit en tout 2 à 3 0/0 de ces alcaloïdes.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 211 à 262.

(2) *Comptes rendus*, t. 93, p. 593 et t. 97, p. 174.

Voici la marche suivie pour leur extraction. On épuise l'écorce par l'alcool bouillant, on distille l'alcool et on épuise l'extract alcoolique, additionné de soude, par l'éther. En agitant la solution étherée avec de l'acide sulfurique étendu, en excès, il se sépare en masse caillbotée jaune pâle (A) partiellement en suspension dans l'éther, partiellement dans la couche aqueuse acide (B.). Cette solution contient les sulfates de cinchonine et de cinchonamine ainsi que de petites quantités de sulfates des autres alcaloïdes qui constituent le précipité A. En traitant la solution B par de l'acide azotique très étendu, on en précipite l'azotate de cinchonamine, tandis que la cinchonine reste dissoute.

Pour séparer les alcaloïdes du précipité A, on les met en liberté par la soude, on les sèche, et on les dissout dans l'alcool. En ajoutant à la solution chaude de l'acide sulfurique étendu d'alcool (1 partie  $\text{SO}_4\text{H}^2$  pour 8 parties d'alcaloïdes), on précipite presque toute la *concusconine* à l'état de sulfate. L'addition de un peu de HCl concentré à l'eau-mère alcoolique refroidie et décantée en sépare le *chlorhydrate de chairamine*; l'addition ultérieure à chaud, de sulfocyanate de potassium, en précipite le *sulfocyanate de conchairamine* cristallin suivi d'un précipité poisseux; il ne faut donc ajouter d'abord le réactif que tant que le précipité est cristallin. Après la séparation du précipité poisseux (qui n'a pas été examiné), on traite l'eau-mère par l'ammoniaque, on dissout les alcaloïdes précipités dans la benzine, on agite la solution benzénique avec de l'acide acétique étendu, et on additionne celle-ci d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. On précipite ainsi les sulfates de *chairamidine* et de *conchairamidine*, qu'on sépare ensuite par cristallisation.

**CINCHONAMINE.** — Pour la purifier, on la met en liberté de son azotate et on la fait cristalliser dans l'alcool étendu bouillant, on la transforme en sulfate qu'on fait de même cristalliser dans l'alcool bouillant et on la précipite de nouveau, en solution alcoolique faible, par l'ammoniaque. M. Arnaud a assigné à cette base la formule  $\text{C}^{10}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}$ , qui en fait un isomère de l'hydrocinchonine. L'auteur se rallie à cette formule, quoique les chiffres obtenus pour le carbone se rapprochent davantage de  $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}$ .

La cinchonamine cristallise en aiguilles incolores et brillantes, qui fondent à  $184-185^\circ$  ( $194^\circ$  d'après Arnaud). Elle est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, etc., peu soluble dans le pétrole et dans l'eau. Elle n'est colorée ni par  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ , ni par le chlore

soluble dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool. Sa solution alcoolique est neutre.

*Dinitrocinchonamine*  $C^{19}H^{23}(AzO^2)^2Az^2O$ . — Elle se forme par l'action de l'acide azotique. Le mieux est de dissoudre la base par portion de 1 gramme dans l'acide azotique, de 1,06 de densité, de chauffer un instant et de verser la solution dans de l'ammoniaque étendue et en excès. Ce dérivé forme après purification des flocons jaunes, fusibles à  $118^\circ$  et détonant à une température peu élevée. Il est soluble dans l'acide acétique, moins soluble dans HCl étendu; soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Sa réaction est alcaline. Son *chloroplatinate neutre* renferme  $3H^2O$ .

*Iodométhylate de cinchonamine*  $C^{19}H^{24}Az^2O.CH^3I + H^2O$ . — On l'obtient facilement par union directe. Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores peu solubles dans l'eau bouillante. Traité en solution bouillante par AgCl, il fournit le *chlorométhylate*  $C^{19}H^{24}Az^2O.CH^3Cl$  assez soluble dans l'eau et amorphe. Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin jaune, anhydre. L'*hydrate*  $C^{19}H^{24}Az^2O.CH^3OH$ , obtenu en traitant le chlorure par  $Ag^2O$  est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il est amorphe et attire  $CO^2$  de l'air. Sa saveur est très amère. Lorsqu'on fait bouillir cet hydrate ou le chlorure avec de la soude, on obtient la *méthylcinchonamine*  $C^{19}H^{23}(CH^3)Az^2O$ , poudre amorphe blanche, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'eau, fusible à  $139^\circ$ . Le chloroplatinate  $[C^{19}H^{23}(CH^3)Az^2O]_2PtCl^6H^2 + 4H^2O$  est un précipité floconneux rougeâtre.

Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique de cinchonamine avec de l'iodure d'éthyle et qu'on distille ensuite l'alcool il reste un vernis incolore, insoluble dans l'eau, qui est l'*iodéthylate de cinchonamine*  $C^{19}H^{24}Az^2O.C^2H^5I$ . Le *chlorure* correspondant cristallise dans l'alcool en prismes bipointés incolores, peu solubles dans l'eau froide. Le chloroplatinate est un précipité orangé devenant peu à peu cristallin, il renferme  $2H^2O$ . Le *sulfate neutre*  $[C^{19}H^{24}Az^2O.C^2H^5]_2SO^4$  est amorphe, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il se transforme à  $120^\circ$  en sulfate d'éthylcinchonamine. Traité par la baryte, il fournit l'*hydrate* qui forme par l'évaporation un résidu cassant jaunâtre qui, repris par l'eau se dissout en partie et abandonne de l'*éthylcinchonamine* insoluble  $C^{19}H^{23}(C^2H^5)Az^2O + H^2O$ , qui devient anhydre à  $130^\circ$ , et qui

fond ensuite à 140°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais incristallisable.

**Concusconine**  $C^{23}H^{26}Az^2O^4 + H^2O$ . — Cette base dont on a indiqué plus haut la séparation sous forme de sulfate, cristallise dans l'alcool en cristaux clinorhombiques jaunâtres assez peu solubles dans l'alcool bouillant, encore moins dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine, l'éther et le chloroforme. Les cristaux déposés de la solution alcoolique renferment  $H^2O$  qu'ils perdent à 144°. La base fond à cette température, puis redevient solide pour entrer de nouveau en fusion à 206-208°. Elle brunit alors et se transforme en concusconine *amorphe*, ce qui a lieu déjà vers 150°. Cette transformation est facile à observer par suite de la solubilité dans l'alcool du sulfate de la base amorphe. La même transformation s'effectue spontanément lorsqu'on conserve la solution de la concusconine dans le chloroforme.

La concusconine se dissout dans l'anhydride acétique, mais sans fournir de dérivé acétylé. Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique (pour  $p=2$  et  $t=15^\circ$ ) est  $[\alpha]_D = +40.8$  (le pouvoir rotatoire de la cusconine qui possède la même composition, mais avec 4 molécules  $H^2O$ , est lévogyre).

Lorsqu'on ajoute un peu d'acide azotique concentré dans la solution acétique de la concusconine, il se produit une coloration vert foncé, qui est caractéristique pour tous les alcaloïdes du précipité brut A. La concusconine se dissout avec une couleur bleu-vert dans  $SO^4H^2$ ; l'addition de chromate produit une couleur d'abord rouge-brun, puis vert foncé.

La concusconine forme des sels généralement gélatineux, à saveur amère. L'ammoniaque en précipite la base cristalline, insoluble dans un excès d'ammoniaque. Le chlorhydrate produit à chaud se prend en gelée par le refroidissement. Le *chloroplatinate*  $C^{23}H^{26}Az^2O^4.PtCl^6H^2 + 5H^2O$  est un précipité cristallin.

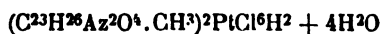
L'*oxalate neutre*  $(C^{23}H^{26}Az^2O^4)^2C^2O^4H^2$  se dépose à l'état gélatineux; il est corné après dessiccation.

Le *sulfate neutre* est en petits prismes blancs peu solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Le *sulfate acide* est gélatineux et se colore en vert à 100°.

**Concusconine et iodure de méthyle.** — La réaction effectuée en présence d'alcool donne naissance à chaud à un produit cristallin accompagné d'un produit gélatineux qui ne se sépare que

par le refroidissement. Ces deux produits sont des iodométhylates de même composition, auxquels se rattachent deux séries de dérivés. *L'iodométhylate*  $\alpha$  le moins soluble  $C^{23}H^{26}Az^2O^4.CH^3I$  est en prismes hexagonaux microscopiques, presque insolubles dans l'alcool bouillant, solubles dans l'eau bouillante. Le *chlorure*  $\alpha$  cristallise par l'évaporation lente en aiguilles microscopiques solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *chloroplatinate*

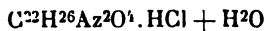


est un précipité amorphe, jaune-rougeâtre. Le *sulfate neutre* est amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool,  $[x]_D = +73^\circ$  ( $p = 3,764$ ;  $t = 15^\circ$ ). La solution de ce sel n'est pas précipitée par l'ammoniaque; la soude le sépare à l'état amorphe. Traité par la baryte, il fournit *l'hydrate*  $\alpha$  qui cristallise en beaux cubes vitreux solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ces cubes renferment  $C^{23}H^{26}Az^2O^4.CH^3OH + 5H^2O$ ; ils perdent  $5H^2O$  à  $110^\circ$  et fondent alors à  $202^\circ$ . La solution est neutre et sans action sur les sels métalliques.

*L'iodométhylate*  $\beta$ - $C^{23}H^{26}Az^2O^4.CH^3I$  est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool; il se sépare de ses solutions à l'état gélatineux; sec, il a un aspect corné. Le *chlorure*  $\beta$  est amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est amorphe et renferme  $5H^2O$ . Le *sulfate neutre*  $\beta$  est une masse amorphe brune, soluble dans l'eau, qui paraît être inactive sur la lumière polarisée. *L'hydrate*  $\beta$  est une masse brune amorphe, soluble, à réaction à peine alcaline et qui ne décompose pas les sels métalliques.

CHAIRAMINE  $C^{23}H^{26}Az^2O^4 + H^2O$  séparé de son chlorhydrate par l'ammoniaque, il cristallise dans l'alcool faible, en aiguilles déliées blanches et dans l'alcool fort en prismes. Ces cristaux perdent  $H^2O$  à  $140^\circ$  et fondent à  $233^\circ$ . Ils sont solubles dans l'éther et dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool (1 partie exige 540 parties d'alcool fort, à  $11^\circ$ ). Le pouvoir rotatoire de la solution alcoolique est environ  $+100^\circ$ . Le *chlorhydrate*



peu soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, insoluble, dans HCl étendu, cristallise en aiguilles déliées. Le *chloroplatinate* se précipite en aiguilles jaunes, contenant  $2H^2O$ . Le *sulfate neutre*  $(C^{23}H^{26}Az^2O^4)^2SO^4H^2$ , peu soluble dans l'eau et dans l'al-

cool, cristallise en aiguilles concentriques. Le *sulfocyanate* se précipite en petites aiguilles, insolubles dans l'eau froide.

CONCHAIRAMINE  $C^{22}H^{26}Az^2O^4$ . — Cette base, séparée du mélange à l'état de sulfocyanate, est isolée de ce sel par la soude et soumise à la cristallisation dans l'alcool bouillant, avec addition de noir animal. Elle cristallise en prismes incolores et brillants qui renferment  $C^{22}H^{26}Az^2O^4 + H^2O + C^2H^6O$ . Séchée à  $100^\circ$ , dissoute dans l'acide acétique et précipitée par l'ammoniaque, elle est en flocons cristallins renfermant  $H^2O$  seulement. Les premiers cristaux fondent à  $82-86^\circ$  et perdent leur alcool, une seconde fusion, dans l'eau de cristallisation, a lieu à  $108-110^\circ$ ; enfin la base anhydre fond à  $120^\circ$ . La conchairamine est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid. Le pouvoir rotatoire de la base, supposée anhydre, dans l'alcool à  $97^\circ$  degrés est  $[\alpha]_D^{20} = +68.4$  (pour  $p=2$  et  $t=15^\circ$ ). Elle se dissout dans  $SO^4H^2$  avec une coloration d'abord brunâtre, puis vert foncé; l'addition de  $Cr^{24}O^7H^2$  donne une coloration d'abord d'un rouge-brun, puis vert foncé. Elle est séparée de ses sels par la soude ou l'ammoniaque en flocons cristallins. Ses sels sont bien cristallisés. Le *chlorhydrate*  $C^{22}H^{26}Az^2O^4HCl$ ;  $2H^2O$  est en lamelles brillantes, peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans  $HCl$  étendu. Le *chloroplatinate* se précipite en flocons d'un jaune foncé, presque insolubles et contenant  $5H^2O$ . L'*iodhydrate* cristallise avec 1 molécule  $H^2O$  en aiguilles incolores peu solubles dans l'eau froide, insolubles en présence de  $NaCl$  ou de  $IK$ . Le *sulfocyanate*  $C^{22}H^{26}Az^2O^4.CAzSH + H^2O$  cristallise en aiguilles très peu solubles dans l'eau froide. Le *sulfate neutre*  $(C^{22}H^{26}Az^2O^4)^2SO^4H^2$ ;  $9H^2O$  se dépose par le refroidissement en beaux prismes brillants. L'*azotate* se dépose en lamelles nacrées ou en aiguilles très peu solubles dans l'eau froide.

La conchairamine s'unit à l'iodure de méthyle en donnant l'*iodométhylate*  $C^{22}H^{26}Az^2O^4.CH^3I$  qui se dépose lentement en cristaux incolores, renfermant  $3H^2O$  lorsque le mélange alcoolique n'a pas été chauffé, en cristaux orangés, avec  $1H^2O$  dans le cas contraire; ces derniers deviennent incolores par une nouvelle cristallisation. Le *chlorure* cristallise par l'évaporation de la solution alcoolique en rhomboédres incolores, avec  $2H^2O$ . Sa solution aqueuse n'est pas décomposée par la soude. Le *chloroplatinate* forme des aiguilles orangées, insolubles dans l'eau froide. Ces

aiguilles paraissent être un sel intermédiaire entre le sel acide. *L'azotate* est anhydre et se présente sous forme de cristaux peu solubles dans l'eau froide. *L'hydrate* est amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, à saveur amère. Sa solution, quoique alcaline, ne décompose pas les solutions métalliques.

**CHAIRAMIDINE**  $C^{22}H^{28}Az^2O^4$  : extraite en dernier lieu du mélange A à l'état de sulfate, en même temps que le sulfate de conchairamidine ; on sépare celui-ci en dissolvant les sulfates dans l'eau chaude ; par le refroidissement, ces sels se déposent à l'état gélatineux ; mais après quelques jours la gelée est traversée par des cristaux filamenteux. On chauffe alors à  $40^\circ$  de manière à redissoudre la partie gélatineuse qui se dépose de nouveau par le refroidissement de la solution concentrée. Une seconde opération semblable achève la séparation des deux sulfates. Le sulfate gélatineux est celui de *chairamidine* ; il est corné après dessiccation. La base libre est une poudre blanche, amorphe renfermant  $1H^2O$ , insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Sa solution alcoolique, qui est neutre, est légèrement dextrogyre ;  $[\alpha]_D = +7.3$  (pour  $p = 3$  et  $t = 15^\circ$ ). La base fond à  $126-128^\circ$ . Elle se dissout dans  $SO^4H^2$  avec une couleur jaune qui passe peu à peu au vert foncé. Le *chloroplatinate* se précipite en flocons amorphes, jaunes. Le *chlorhydrate* est gélatineux.

**CONCHAIRAMIDINE**. Elle se précipite par l'addition d'ammoniaque à la solution chaude du sulfate en flocons cristallins blancs renfermant  $C^{22}H^{28}Az^2O^4 + H^2O$  comme la chairamidine. Elle fond à  $114-115^\circ$ . Elle est très soluble dans l'éther, l'alcool, etc. Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique est de  $-60.0$  (pour  $p = 3$  ;  $t = 15^\circ$ ). Cette solution est neutre. La conchairamidine se dissout avec une couleur vert foncé dans  $SO^4H^2$ . Elle se dissout dans les acides étendus, sauf dans l'acide azotique, et donne des sels bien cristallisés. Le *chlorhydrate*  $C^{22}H^{28}Az^2O^4.HCl + H^2O$  cristallise en longues aiguilles incolores. Le *chloroplatinate* est un précipité floconneux cristallin contenant  $5H^2O$ . Le *sulfocyanate* ne paraît pas être cristallisable ; il est très peu soluble dans l'eau froide. Le *sulfate neutre*  $C^{22}H^{28}Az^2O^4 + SO^4H^2 + 1H^2O$  cristallise en longues aiguilles incolores assez solubles dans l'eau bouillante.

L'auteur termine par quelques considérations théoriques sur les alcaloïdes ci-dessus et sur leurs rapports avec quelques autres bases.

Z. N. W.

## REVUE DES BREVETS.

## Brevets allemands.

30077. — *Certificat d'addition au brevet 18027 du 18 mars 1881. — Séparation de l'acide  $\alpha$ -monosulfoné du  $\beta$ -naphтол des acides sulfonés isomères au moyen du tétrazodiphénylo, de ses homologues et de ses dérivés sulfonés.* — Ancienne maison Fr. BAYER et C<sup>ie</sup>, à Elberfeld. — 1<sup>er</sup> mars 1884. — En sulfoconjuguant le  $\beta$ -naphтол, il se forme de l'acide  $\alpha$ -monosulfoné, l'acide de Schaeffer, ainsi qu'un autre corps de composition inconnue; si on additionne ce mélange en dissolution alcaline de tétrazodiphénylo, il se précipite d'abord la matière colorante dérivant de l'impureté, ensuite le produit dérivant de l'acide de Schaeffer et finalement celui de l'acide  $\alpha$ -monosulfoné.

On arrive ainsi, en se basant sur ces propriétés à séparer complètement les uns des autres les produits formés par la sulfoconjugaison du  $\beta$ -naphтол.

30329. — *Dépend en partie du brevet 19768. — Préparation de produits de substitution de l'aldéhyde benzoïque et de l'indigotine.* — M. H. MULLER, à Hersfeld. — 12 juin 1883. — En soumettant l'aldéhyde benzoïque à l'action du chlore en présence d'agents déshydratants, il se forme de l'aldéhyde benzoïque métachlorée. En nitrant ce produit avec l'acide nitrique seul ou mélangé d'acide sulfurique, il se forme principalement de l'aldéhyde métachloro-orthonitrobenzoïque. On précipite par l'eau glacée et on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 60°. On dissout le produit dans l'acétone, on ajoute une petite quantité d'eau et de la soude caustique étendue; au bout de peu de temps, il se sépare de l'indigotine chlorée que l'on utilise par les procédés usuels de teinture.

30786. — *Préparation d'huile à graisser minérale non résinifiable.* — M. C. ROTH, à Berlin. — 17 juin 1884. — On distille à plusieurs reprises l'huile minérale sur le permanganate de potasse. Les parties résinifiables s'oxydent, tandis que l'huile purifiée passe à la distillation.

Le gérant : G. MASSON.



BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1885.

*Présidence de M. DE CLERMONT, vice-président.*

Est nommé membre non résidant : M. AIMÉ MALBOS.

M. ECHSNER présente : 1° Une note de M. SCHEURER-KESTNER sur l'emploi de l'appareil KOERTING pour provoquer le tirage des fours à pyrites et alimenter les chambres de plomb ;

2° Un mémoire de M. CAZENEUVE sur les camphres chlorobromés et sur la production de camphrique ;

3° Un mémoire de MM. CAZENEUVE et LIROSSIER sur les propriétés réductrices du pyrogallol et son action sur les sels de fer et de cuivre.

M. COLORIANO a fait l'analyse complète de la staurotide ; il propose une formule de constitution pour ce minéral.

M. BÉHAL a observé que l'œnanthylidène se dissout dans l'acide sulfurique concentré ; si l'on distille avec l'eau la combinaison formée, on obtient une acétone nouvelle. M. BÉHAL décrit les réactions et les propriétés de cette acétone ; à l'oxydation elle fournit un acide qui paraît identique avec l'acide isovalérique.

M. FRIEDEL, en son nom et au nom de M. CRAFTS, rappelle qu'en faisant agir le chlorure de méthylène sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, il a obtenu de l'anthracène. Les auteurs ont réalisé récemment, par une réaction analogue, la synthèse de nouveaux anthracènes méthylés dont ils étudient actuellement les propriétés et les réactions.

M. LE CHATELIER, propose pour représenter la loi générale de la solubilité, la formule

$$\frac{ds}{s} = \frac{K}{d} \frac{Q}{T^2} dT \quad (1)$$

$s$ , coefficient de solubilité.

$Q$ , chaleur de dissolution à saturation de 1 équivalent.

$k$ , constante de la formule des vapeurs.

$\delta$ , constante dépendant de la nature du sel.

Cette formule montre que la variation de la solubilité avec la température est du même signe que la chaleur de dissolution ( $Q$ ).

Elle montre qu'à toute variation brusque de  $Q$  résultant d'un changement d'hydratation, d'un changement dimorphique ou d'un changement d'état correspond un changement brusque de la direction de la courbe de solubilité.

Elle montre enfin que les courbes de solubilité prétendument rectilignes sont seulement des courbes à grand rayon de courbure considérées au voisinage d'un point d'inflexion, et elle donne la condition de production de ces points d'inflexion.

L'équation (1) différenciée donne pour un point d'inflexion la relation :

$$\frac{d^2s}{dT^2} = \frac{ds}{dT} \left[ \left( \frac{k}{T} - 2 \right) \frac{dT}{T} + \frac{dQ}{Q} \right] = 0.$$

La parenthèse ne peut s'annuler que pour les valeurs de  $Q$  peu considérables, et le rayon de courbure change de signe en passant par le point d'inflexion.

Tous ces résultats sont conformes à ceux donnés par les expériences les plus précises qui montrent la non-existence de courbes absolument rectilignes.

M. ECHSNER dépose sur le bureau une note relative à la synthèse de nouveaux alcaloïdes artificiels.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Emploi de l'appareil Koerting pour provoquer le tirage des fours à pyrites et alimenter les chambres de plomb (1) ; par M. SCHÜREK-KESTNER.**

J'ai fait ouvrir le 28 janvier 1885 un pli cacheté que j'avais déposé à la Société industrielle de Mulhouse le 4 octobre 1877 et qui mentionne pour la première fois l'application des appareils Koerting à la fabrication de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.

Depuis que le soufre a été remplacé par les pyrites dans la préparation de l'acide sulfurique, la question du tirage des fours, ou, en d'autres termes, de leur alimentation, est devenue une des plus importantes et, souvent, une des plus difficiles à résoudre convenablement.

(1) *Bull. de la soc. industrielle de Mulhouse*, 1885, p. 342.

Avant que les condenseurs Gay-Lussac aient été employés, le tirage des fours à soufre se faisait à peu de frais. Une seule cheminée de 1 ou 2 mètres, entre les fours et les chambres, était plus que suffisante pour provoquer l'appel de l'air sur la sole du four où se faisait la combustion du soufre. Les gaz, sortant des chambres de plomb, s'échappaient dans l'air, poussés par ceux qui y pénétraient par le tuyau d'entrée.

Toutefois, déjà avec l'emploi de ce système, il était utile de veiller à la régularité du tirage, qu'on augmentait ou diminuait à volonté moyennant l'ouverture ou la fermeture de registres placés dans le tuyau de sortie. Pour le régler avec certitude je me suis servi, dès 1858, de l'analyse quotidienne des gaz, déjà indiquée par Payen, mais que je pense avoir appliquée le premier d'une manière permanente.

Depuis l'adoption des condenseurs Gay-Lussac (colonne remplie de coke imprégné d'acide sulfurique), il a fallu recourir à un tirage artificiel pour vaincre la résistance opposée par le coke au passage des gaz. Dans ce but, les gaz sortant du condenseur ont été aspirés dans une cheminée spéciale, chauffée par les foyers des usines et faisant fonction de d'appel.

L'introduction des fours à pyrite a encore augmenté la résistance à vaincre, l'air étant obligé de traverser des fours à chicanes, de longues conduites ou la pyrite elle-même. A partir de ce moment la question du tirage des chambres de plomb est devenue un sujet de préoccupation pour les fabricants d'acide sulfurique.

On a été entraîné à des dépenses de construction de cheminées supplémentaires, chauffées par des foyers voisins et dont la chaleur était utilisée ou non. Un autre procédé consiste dans l'emploi d'une différence de niveau considérable entre les chambres et les fours ; mais ce n'est pas toujours possible ; il faut que les dispositions du terrain s'y prêtent.

L'emploi de la tour de Glover a encore augmenté d'autant la force de résistance opposée au passage des gaz.

Les premiers essais faits à Thann avec un appareil Koerting remontent au milieu de l'année 1876. Un premier appareil, en cuivre ou en laiton, a été placé dans le tuyau de sortie d'un système de chambres de plomb du volume de 4,500 mètres cubes. L'aspiration s'est faite avec régularité et à volonté ; mais la consommation de vapeur étant sensible, nous avons tenté de faire

servir la vapeur à la fois au fonctionnement de l'aspirateur et à l'alimentation des chambres. L'appareil a été placé alors dans le tuyau de conduite qui amène dans les chambres les gaz des fours à pyrites. Comme, à cette époque, ces chambres n'étaient pas précédées d'une tour de Glover, l'admission d'une trop grande quantité de vapeur d'eau dans la première chambre n'était pas à craindre.

L'appareil fut donc installé à l'entrée des gaz dans la première chambre de plomb. Le résultat obtenu fut satisfaisant, mais l'appareil ne tarda pas à être rongé. C'est alors que nous priâmes MM. Koerting frères, en 1877, de nous construire un appareil d'aspiration et de refoulement, de composition métallique moins attaquable par les acides et renfermant du plomb et de l'antimoine (plomb dur). Au mois d'octobre 1877 cet appareil fonctionnait dans l'usine de Thann. Avant de l'employer je l'ai essayé en me servant d'un anémomètre pour mesurer le gaz aspiré qui, pendant les essais, était de l'air atmosphérique. J'ai constaté que le courant gazeux se composait de

$$\begin{array}{r} 7.9 \text{ vapeur} \\ 92.1 \text{ d'air} \\ \hline 100.0 \end{array}$$

et qu'avec 1814 litres d'eau vaporisée on produit le tirage nécessaire à la combustion de 7,000 kilogrammes de pyrites renfermant 45 0/0 de soufre. Pendant ces expériences préliminaires l'appareil a été soumis aux conditions de pressions à vaincre des chambres elles-mêmes. Ce résultat était obtenu en réglant l'admission et le refoulement de l'air conformément aux indications fournies par des manomètres à eau placés à l'avant et à l'arrière de l'appareil.

Malgré l'emploi du métal mentionné plus haut, l'aiguille de l'appareil ne résistait pas à l'attaque des gaz acides; nous l'avons protégé contre leur action en l'entourant d'une mince feuille de platine. Depuis ce moment ces appareils fonctionnent avec une usure très peu importante. J'ai aussi essayé de remplacer le distributeur intérieur de l'appareil par une pièce en porcelaine moulée sur le même modèle, mais la porcelaine s'est constamment fendue par l'effet de la chaleur. Il serait intéressant de trouver une substance inattaquable et capable de résister aux effets de la chaleur, car c'est, pour ainsi dire, la seule partie de l'appareil qui

se détériore encore par l'usage et qui nécessite un peu trop fréquentes.

Lorsque les chambres de plomb sont précédées Glover, la vapeur fournie par l'appareil Koerting grandes quantités dans la première chambre ; on placer l'appareil à la fin du système, c'est-à-dire gaz des appareils dénitrants.

J'ai essayé de le placer entre les deux chambres, dans le tuyau de communication qui relie la première à la seconde ; mais l'usure du métal y est considérable et la quantité de vapeur fournie à la seconde chambre est trop grande.

Placé à la suite des dénitrants de Gay-Lussac l'appareil Koerting fonctionne d'une manière régulière et provoque l'aspiration des gaz, à la volonté de l'opérateur. Seulement la vapeur employée est perdue et la dépense à laquelle elle entraîne n'est pas sans importance. Néanmoins, l'usage des appareils Koerting s'est répandu dans beaucoup d'usines où les cheminées d'appel alimentées par des foyers industriels se sont trouvées insuffisantes.

A propos de l'emploi de l'appareil Koerting en tête de la première chambre de plomb, on a dit que, dans la tour de Glover, il est à remarquer que l'appareil se nettoie en peu de jours par suite de dépôts de sélénium qui recouvrent l'aiguille métallique, lorsque les pyrites renferment ce corps comme celles de Saint-Bell. Dans ce cas il est nécessaire d'avoir deux appareils à sa disposition, placés l'un à côté de l'autre afin qu'il soit toujours possible de n'en faire travailler qu'un seul pendant que l'autre est soumis à l'opération du nettoyage.

En résumé, l'appareil Koerting peut être employé en tête de la première chambre de plomb, lorsque les chambres ne sont pas précédées d'une tour de Glover ; dans ce cas leur emploi est très économique parceque la vapeur est utilisée dans les chambres de plomb. Dans les autres cas, ils ne peuvent être placés qu'après les dénitrants et leur fonctionnement est beaucoup moins économique, tout en étant régulier et pratique.

**Remarques au sujet de la note de M. Cotton sur l'action des oxydants sur l'hydrate de chloral : par M. TANRET.**

Dans une note récemment publiée dans le *Bulletin* t. 43, p. 420, M. Cotton a étudié l'action de divers oxydants sur l'hydrate de chloral : oxydes jaune et rouge de mercure, acide chromique et permanganate de potasse.

Avec les trois premiers oxydants, M. Cotton a observé un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique ; et de plus par l'oxyde jaune la formation d'oxy-chlorure de mercure. — Avec le permanganate, il a vu se dégager du chlore, de l'acide carbonique, de l'oxygène et du chloroforme.

« La différence d'action de ces divers corps, contraire à toutes les prévisions, ajoute l'auteur, mérite d'être signalée.

Or, en 1874, dans une note intitulée : *Sur les cas de décomposition de l'hydrate de chloral* (1), j'ai signalé le premier le dégagement d'oxyde de carbone avec formation de *chlorure*, *carbonate* et formiate alcalins quand on fait agir sur l'hydrate de chloral une solution *alcaline* de permanganate de potasse. Bien entendu qu'un excès de ce dernier détruirait le formiate.

Comme on le voit, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique sont des produits constants de la décomposition de l'hydrate de chloral aussi bien par les oxydes de mercure et l'acide chromique que par le permanganate de potasse quand ce dernier est employé dans des conditions déterminées.

**Alcaloïdes produits par l'action de l'ammoniaque sur le glucose :**  
par M. C. TANRET.

I. Ayant observé qu'un contact prolongé de nombreuses huiles essentielles avec l'ammoniaque donne lieu à une formation très nette d'alcaloïdes, il m'a paru intéressant de rechercher si d'autres corps à fonctions alcooliques, comme quelques-unes d'entre elles, ne produiraient pas la même réaction. C'est ainsi que, le glucose m'ayant donné de remarquables résultats, j'ai été amené à reprendre, mais à un autre point de vue, comme on le voit, l'étude de l'action de l'ammoniaque sur le sucre, que MM. P. Thénard, Schützenberger et Dusart avaient faite autrefois. J'ai vu que non seulement l'ammoniaque, mais aussi les ammoniaques composées, éthylamine, méthylamine, etc., chauffées avec le glucose, produisent des alcaloïdes. Quand j'aurai dit que cette réaction se manifeste également, quoique à un moindre degré, avec les sels d'ammoniaque à acide organique, tartrate, acétate, etc., on verra que ce mode de production d'alcaloïdes artificiels est peut-être de nature à jeter quelque jour sur la formation encore si peu connue des alcaloïdes dans les végétaux, ainsi que des alcaloïdes de la putréfaction.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 632.

**C. TANRET. — ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION**

Dans cette note je ne m'occuperai que de l'étude des alcaloïdes obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le glucose.

**II. Préparation.** — On chauffe pendant trente heures à 100°, en tubes scellés, un mélange de 60 parties de glucose et 100 parties d'ammoniaque pure à 25°. Le produit qui provient de cette opération renferme avec du glucose et de l'ammoniaque, observé par M. P. Thenard, ce corps qui, pour quelques-unes de ses réactions, a pu être comparé à une substance albuminoïde. Mais il contient encore, outre de l'ammoniaque libre, de l'acide formique dans la proportion de 5 à 6 % du glucose employé, et enfin jusqu'à 1,5 % d'alcaloïdes. Pour obtenir ces derniers, on agite ce sirop avec du chloroforme, puis celui-ci avec de l'acide sulfurique au  $\frac{1}{10}$ , jusqu'à ce que la réaction du liquide aqueux soit très franchement acide. On a alors à l'état de sulfates de l'ammoniaque et une petite quantité d'alcaloïdes très basiques qu'on peut obtenir en les mettant en liberté par la soude et reprenant par le chloroforme ou l'éther.

Quant au chloroforme qui, malgré son agitation avec un excès d'acide, conserve une réaction légèrement alcaline, on le dessèche, puis on le distille au bain-marie; le résidu est formé d'un mélange d'environ  $\frac{1}{3}$  d'alcaloïdes solides et  $\frac{2}{3}$  d'alcaloïdes liquides.

Pour séparer ces derniers, on peut soit distiller le résidu avec de l'eau dont la vapeur les entraîne, soit, ce qui est moins long et donne sans altération les mêmes produits, distiller à feu nu jusqu'à 175°-180°. Après plusieurs distillations fractionnées, on obtient un liquide qui, bien desséché, bout de 136°-160°. Il est constitué par deux alcaloïdes nouveaux que, d'après leur origine, j'appellerai *glucosines*.

**III. Composition.** — La partie qui bout à 136°, et qui sera l' $\alpha$ -*glucosine*, a pour formule  $C^{12}H^8Az^2$ .

|              | Trouvé |       | Calculé pour $C^{12}H^8Az^2$ . |
|--------------|--------|-------|--------------------------------|
|              | I.     | II.   |                                |
| C. . . . .   | 66,60  | 66,45 | 66,66                          |
| H. . . . .   | 7,10   | 7,21  | 7,40                           |
| Az . . . . . | 26     | 25    | 25,92                          |

J'ai trouvé pour densité de vapeur 8,81; le calcul, pour la formule  $C^{12}H^8Az^2$ , exige 8,89.

L'alcaloïde qui bout à 160°,  $\beta$ -*glucosine*, a pour formule

$C^{14}H^{10}Az^2$ . La partie recueillie à  $155^{\circ}$ – $160^{\circ}$  a été analysée.

|              | Trouvé |      | Calculé pour $C^{14}H^{10}Az^2$ . |
|--------------|--------|------|-----------------------------------|
|              | I.     | II.  |                                   |
| C. . . . .   | 69,27  | 69   | 68,86                             |
| H. . . . .   | 7,39   | 7,50 | 8,19                              |
| Az . . . . . | 22,70  | •    | 22,95                             |

Densité de vapeur trouvée à  $212^{\circ}$ , 3,87; calculée, 4,22.

IV. *Propriétés.* — Les *glucosines* sont des liquides volatils très fluides, incolores, très réfringents, à odeur vive et particulière, sans action sur la lumière polarisée :  $\alpha$ -glucosine a pour densité, à  $0^{\circ}$ , 1,038 et bout à  $136^{\circ}$ ;  $\beta$ -glucosine, qui bout à  $160^{\circ}$ , a pour densité, à  $0^{\circ}$ , 1,012.

V. *Réactions.* — Les propriétés chimiques des glucosines paraissent être les mêmes. En solution acide, elles précipitent par les réactifs des alcaloïdes, iodure double de mercure et potassium, iodure ioduré, tannin, eau bromée, etc. Leur réaction n'est que légèrement alcaline, et, comme d'autres bases faibles, la caféine, la narcotine, etc., les glucosines sont enlevées par le chloroforme à leurs solutions acides. Elles ne précipitent aucun oxyde métallique; mais elles semblent cependant déplacer l'oxyde de cuivre et les oxydes de fer, car elles bleuissent comme l'éthylamine la solution de  $CuOSO_3$ , jaunissent celle de  $FeOSO_3$  et brunissent celle de  $Fe^2Cl^3$ . Avec le sublimé elles donnent un précipité peu soluble à froid, mais qui se dépose en belles aiguilles de sa solution bouillante. Les glucosines réduisent lentement le ferricyanure de potassium.

Avec l'acide chlorhydrique elles donnent les chlorhydrates cristallisés  $C^{14}H^8Az^2HCl$  et  $C^{14}H^{10}Az^2HCl$ . Pour les obtenir, on dirige dans ces alcaloïdes de l'acide gazeux et sec. Ces sels sont extrêmement hygrométriques.

Avec le chlorure d'or, elles donnent des précipités jaune-serin, qui correspondent aux formules  $C^{14}H^8Az^2AuCl^3$  et  $C^{14}H^{10}Az^2AuCl^3$ , avec un léger excès d'or et une diminution de carbone, différence que j'attribue à la facile altérabilité de ces chlorures doubles.

Avec le chlorure de platine leur solution acidulée de  $HCl$  donne à froid, et seulement au bout d'un temps assez long, un mélange de sels diversement colorés et qui n'ont pu être séparés. A chaud la précipitation est plus rapide et il semble se former un chloroplatinite, comme pour les bases pyridiques. Cependant



j'ai observé dans leur composition une telle anomalie que je me propose de revenir spécialement sur ce sujet.

Les glucosines se combinent avec l'éther iodhydrique très rapidement à chaud. Il se forme alors une masse noirâtre, incristallisable, et qui, décomposée par la potasse, donne un alcaloïde très basique, si altérable qu'il ne m'a pas été possible de l'étudier. A froid la combinaison se fait à équivalents égaux, mais plus lentement, et il se dépose des cristaux nacrés, légèrement souillés de l'autre matière noirâtre plus riche en iode.

|                      | Pour la glucosine α. |
|----------------------|----------------------|
| Iode trouvé. . . . . | 49,62                |
| « calculé . . . . .  | 48,40                |

Les glucosines chauffées à 100° en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique ou une solution de potasse n'ont pas donné d'ammoniaque. Traitées par l'hypobromite de soude, elles ne dégagent pas d'azote. Ce ne sont donc pas des amides, comme pourrait le faire supposer leur réaction faiblement alcaline.

L'acide nitreux ne paraît pas agir sur les glucosines. L'acide chromique et l'oxyde de mercure sont sans action sur les glucosines. En solution sulfurique, le permanganate de potasse dégage  $\text{CO}_2$ , et il reste dans la liqueur du sulfate d'ammoniaque.

Avec l'acide azotique la réaction est extrêmement violente. Il se dégage, avec des torrents de vapeurs nitreuses, de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique. Il reste comme résidu de l'acide oxalique.

Avec le sodium les glucosines se colorent fortement, mais sans dégagement gazeux. La masse paraît se résinifier, mais sans que j'aie pu en retirer un corps défini.

#### Sur la composition du terpinol ; par M. CH. TANRET.

Quand on chauffe de la terpine, ou bihydrate de térébenthène  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , + 2 aq avec de l'acide sulfurique étendu, il distille une matière huileuse à odeur de jacinthe et de muguet, que l'on appelle terpinol. Les ouvrages classiques assignent à cette substance une densité de 0,852 et comme point d'ébullition 165°. Wiggers qui l'a obtenue le premier lui a donné la formule  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2\text{H}_2\text{O}$ .

Oppenheim, ayant repris l'étude de ce corps, ne put obtenir de point d'ébullition stable (*Bulletin de la Société chimique*, 1862,

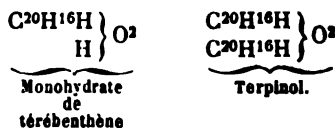
p. 84). Il analysa les premières portions bouillant de 165° à 175° et leur trouva comme composition :

|             |       |
|-------------|-------|
| C . . . . . | 84,42 |
| H . . . . . | 11,05 |
| O . . . . . | 4,53  |
|             | <hr/> |
|             | 100   |

et à celles bouillant de 190° à 208° :

|             |       |
|-------------|-------|
| C . . . . . | 80,06 |
| H . . . . . | 11,41 |
| O . . . . . | 8,53  |
|             | <hr/> |
|             | 100   |

Il en conclut que la distillation tend à décomposer le terpinol en un carbure  $C^{20}H^{16}$  et en un hydrate plus élevé. La décomposition du terpinol par la chaleur l'ayant empêché d'en prendre la densité de vapeur, il lui conserve donc la formule de Wiggers et List  $(C^{20}H^{16})_2H^2O^2$  et le considère comme l'éther du monohydrate de térébenthène :



M. Dujardin-Beaumetz venant d'introduire le terpinol dans la thérapeutique des voies respiratoires, je me suis préoccupé de sa composition qui ne me paraissait pas suffisamment établie. C'est pour la fixer que j'ai entrepris les expériences que je vais relater.

Pour préparer le terpinol, je chauffe la terpène avec de l'acide sulfurique étendu, puis je sépare au moyen d'un entonnoir à robinet le terpinol qui vient surnager. Après dessiccation sur la potasse, on distille. Or, le point d'ébullition est plus ou moins élevé selon la concentration de l'acide (elle n'a jamais dépassé 1/10° dans mes expériences), selon le temps aussi pendant lequel le produit a été chauffé. C'est ainsi que, préparé avec de l'acide sulfurique au 1/10°, le terpinol a commencé à bouillir à 180°; avec de l'acide au 1/100° à 190°; avec de l'acide au 1/2000° à 197°; avec de l'acide citrique au 1/10° à 197°. Ainsi la lenteur de la réaction paraît élever le point d'ébullition initial ; mais pour tous

ces divers liquides il s'élève à 220° et même quelquefois de quelques degrés au-dessus (1).

Les produits fractionnés ont présenté les densités suivantes :

|           |           |
|-----------|-----------|
| 180°—184° | d = 0,866 |
| 190°—195° | d = 0,873 |
| 195°—205° | d = 0,886 |
| 205°—215° | d = 0,910 |
| 215°—220° | d = 0,931 |

Évidemment on a affaire à un mélange dont il faut démêler les éléments.

L'analyse de la partie bouillant à 215°-220° a d'abord été faite :

|            | Trouvé        | Calculé pour<br>(C <sup>20</sup> H <sup>16</sup> )H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> |
|------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| C. . . . . | 77,35         | 77,92                                                                           |
| H. . . . . | 11,96         | 11,68                                                                           |
| O. . . . . | 10,69         | 10,40                                                                           |
|            | <u>100,00</u> | <u>100,00</u>                                                                   |

La densité de vapeur prise dans la vapeur de diphenylamine par le procédé de Meyer a été trouvée :  $D = 3,51$ . Cette densité conduisant à un équivalent de 101, il y avait donc eu décomposition partielle du produit à 290°, température de l'expérience.

Mais en répétant l'opération à 235° seulement dans un bain de paraffine, j'ai obtenu pour densité 5,11.

$$(P = 0,1719 \quad t = 13^{\circ},5 \quad H = 753 \quad V = 28^{\circ}).$$

Densité de vapeur calculée pour C<sup>20</sup>H<sup>16</sup>.H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> = 5,33.

La portion du terpinol bouillant à 215°-220° est donc un monohydrate de térébenthène. Elle a la composition et le même point d'ébullition que le monohydrate que Deville a obtenu en distillant la partie liquide qui refuse de cristalliser dans la préparation de la terpine au moyen de l'essence de térébenthine et de l'alcool nitrique.

Il passe d'abord de l'essence non attaquée, puis vers 220°, une huile à laquelle il a trouvé pour composition :

|            |             |
|------------|-------------|
| C. . . . . | 76,4        |
| H. . . . . | 11,6        |
| O. . . . . | <u>12,0</u> |
|            | 100         |

C'est un monohydrate souillé d'un peu d'eau.

(1) Avec une petite quantité de terpinol obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur le dichlorhydrate de térébenthène, le point d'ébullition n'a monté qu'à 210°.

108 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Il en résulte que si l'emploi du terpinol venait à se généraliser, on pourrait l'obtenir indifféremment, soit avec la terpine, soit avec les résidus de préparation de cette dernière.

Quant au produit bouillant à 180-181°, l'analyse m'a donné :

|             |       |
|-------------|-------|
| C . . . . . | 81,99 |
| H . . . . . | 12,04 |
| O. . . . .  | 5,97  |
|             | <hr/> |
|             | 100   |

C'est à peu près la composition trouvée par Wiggers et List et la moyenne des chiffres d'Oppenheim. Or, si cette composition centésimale répond bien à la formule de ces auteurs ( $C^{20}H^{16}H^2O^2$ ), elle n'est pas confirmée par la densité de vapeur; en effet, en pronant celle-ci à 225° dans un bain de paraffine, j'ai trouvé 5,17.

$$(P=0,131 \quad t=11^\circ \quad H=760 \quad V=21^{cc},2.)$$

La formule ( $C^{20}H^{16}H^2O^2$ ) exigerait  $D=10,04$ . Mais comme en dédoublant la formule on n'aurait qu'une demi-molécule d'eau ( $C^{20}H^{16},HO$ ), on est amené à cette conclusion que ce corps n'est qu'un mélange d'un carbure  $C^{20}H^{16}$  avec le monohydrate  $C^{20}H^{16},H^2O^2$ . Du reste (1), M. G. Bouchardat a obtenu un carbure de cette composition par la distillation fractionnée d'une grande masse de terpinol qui avait été préparé en traitant par la potasse alcoolique le dichlorhydrate de térébenthène. Ce carbure qui bout vers 175° n'avait pu cependant être tout à fait pur, il contenait encore 1/4 à 1/5 de molécule d'eau.

Comme conclusion de ce travail et de cette discussion, il ressort donc que la formule du terpinol ( $C^{20}H^{16}H^2O^2$ ) doit être rejetée; que le vrai terpinol qui bout à 215°-220° est un monohydrate de térébenthène ( $C^{20}H^{16}H^2O^2$ ) et que le produit qu'on obtient, soit par l'action des acides étendus sur le terpinol, soit par l'action de la potasse alcoolique sur le dichlorhydrate de térébenthène, n'est qu'un mélange d'un carbure  $C^{20}H^{16}$  et de ce monohydrate. Ces conclusions font par là même tomber les hypothèses fondées sur l'ancienne formule, celle notamment qui fait considérer le terpinol comme un éther de monohydrate de térébenthène.

(1) Communication verbale.

**Action directe des rayons solaires sur l'acide nitrique et le sulfure de carbone contenus dans un tube hermétiquement fermé ;**  
par M. TIFFEREAU.

En 1854, j'ai soumis à l'Académie des sciences cette expérience que je n'avais pu terminer entièrement par suite de plusieurs explosions qui brisèrent mes tubes. Les commissaires nommés étaient MM. Dumas et Pelouze (1).

J'ai repris il y a un an ces expériences; en modifiant mes appareils, je suis arrivé à diminuer la durée de ces réactions et à éviter en partie les explosions.

Lorsqu'on expose à l'action directe des rayons solaires de l'acide nitrique concentré et du sulfure de carbone, dans la proportion de deux parties en volume d'acide pour une de sulfure dans des tubes fermés à la lampe, les deux liquides occupent un cinquième de la capacité des tubes, l'acide nitrique se décompose, il se dégage des vapeurs nitreuses et l'acide hyponitrique distille conjointement avec le sulfure de carbone dans la partie supérieure des tubes; les vapeurs se condensent sous la forme d'un liquide bleu verdâtre qui ruisselle sur les parois des tubes et vient se réunir à la masse du sulfure de carbone. Peu à peu le liquide se colore et acquiert une teinte verdâtre tirant sur le bleu, qui finit à la longue par devenir presque noire, tandis que la partie d'acide nitrique non décomposé qui occupe la partie inférieure des tubes, conserve une nuance plus claire. Vingt à trente jours s'écoulent avant que l'action des composés volatils de l'acide nitrique sur le sulfure de carbone commence à se manifester; la durée de cette première période dépend du plus ou moins d'intensité de la lumière. On voit alors apparaître des cristaux qui tapissent la partie supérieure des tubes. Ces premiers cristaux doivent avoir de l'analogie avec ceux qui se forment dans les chambres de plomb pendant la fabrication de l'acide sulfurique; mais leur composition doit être plus complexe. Le liquide provenant des vapeurs condensées dissout les cristaux formés; mais leur formation se renouvelle continuellement sous l'influence des mêmes agents constamment en contact entre eux et régénérés incessamment par l'action des rayons solaires jusqu'à épuisement de l'acide nitrique ou du sulfure de carbone quand ces deux liquides ne se trouvent pas dans de justes proportions.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1854, t. 39, p. 692.

J'ai répété cette expérience dans plusieurs tubes avec des proportions variées d'acide nitrique à divers degrés de concentration.

Dans deux de ces tubes, la réaction m'a paru parvenue à son terme ; dans l'un, j'ai obtenu un dépôt noir de carbone ; dans un autre, j'ai vu se déposer des cristaux d'apparence cubique d'un blanc parfait ; ils sont placés contre la paroi du tube qui reçoit les rayons directs du soleil ; dans la partie inférieure du même tube restent deux liquides de densité différente : l'un est un peu jaunâtre, l'autre est parfaitement clair et transparent ; la lumière solaire la plus intense n'a plus d'action sur eux et les cristaux restent intacts.

D'autres expériences du même genre sont commencées depuis quelques mois ; aussitôt qu'elles seront terminées, je ferai les analyses et je m'empresserai d'en soumettre les résultats à la Société.

**A propos des propriétés réductrices du pyrogallol ; action sur les sels de fer et de cuivre ; par MM. P. CAZENÈVE et G. LINOSSIER.**

Le pyrogallol développe en présence des sels ferreux une coloration bleu indigo foncé, et en présence des sels ferriques une coloration rouge brun. Tel est le fait que constatent, sans l'expliquer davantage, la plupart des traités de chimie.

Dans deux mémoires (1) M. Jacquemin a analysé cette réaction et est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les sels ferreux, exempts de sels ferriques, ne sont pas colorés par le pyrogallol, mais l'air en agissant sur le mélange des deux corps provoque l'apparition d'une coloration bleue intense.

2° Dans un sel ferrique, la coloration bleue par le pyrogallol est immédiate. Cette coloration est persistante quand l'acide du sel est un acide organique ; quand l'acide du sel ferrique est minéral elle disparaît au contraire presque instantanément après son apparition, pour faire place à une coloration rouge brun, mais il suffit d'ajouter au liquide un alcali pour développer à nouveau la couleur bleue. Un excès d'alcali fait virer la nuance au rouge.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 77, p. 593 et t. 78, p. 1155. *Annales de physique et de chimie*, 4<sup>e</sup> série, t. 30, p. 588, *ibid.*, 5<sup>e</sup> série, t. 2, p. 235.

Quand on abandonne à lui-même le liquide rouge provenant du mélange du pyrogallol et du perchlorure de fer, il se trouble et laisse précipiter d'abord de la purpurogalline, puis du tan-nomélanate de fer.

Autant ces faits observés par M. Jacquemin sont nets, autant l'interprétation qu'il en donne nous paraît confuse et compliquée.

Pour lui, le pyrogallol agit exclusivement sur les sels de fer au maximum. Il donne lieu, à leur contact, à la production d'un composé pyrogalloferrique (?) auquel est due la coloration de la liqueur. Mais comment expliquer, à l'aide de cette hypothèse, pourquoi la couleur bleue, développée par le pyrogallol dans un sel ferrique à acide minéral, vire instantanément au rouge ?

M. Jacquemin hésite : les combinaisons de la base hypothétique pyrogalloferrique avec les acides organiques peuvent être bleues et avec les acides minéraux rouge brun ; ou bien encore le *ferricum* des molécules organiques se comporte autrement que le *ferricum* des molécules minérales ; il se pourrait enfin que l'acide mis en liberté dans la formation de la base pyrogalloferrique eut la propriété de faire virer au rouge la coloration bleue quand il est minéral, et fut sans action sur elle, quand il est organique. Cette dernière hypothèse, plus rapprochée de la vérité, est encore loin d'être satisfaisante.

Amenés à reprendre cette étude, nous avons constaté l'exactitude des faits avancés par M. Jacquemin, mais nous avons été conduits à en donner une toute autre interprétation plus en rapport avec l'expérience.

Voici les essais que nous avons faits sur des solutions étendues pour mieux apprécier les phénomènes de coloration :

I. PYROGALLOL ET SELS FERREUX. — Une solution bouillie de sulfate ferreux et une solution de pyrogallol dans l'eau distillée bouillie sont introduites, en évitant avec soin le contact de l'air, dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure. Il ne se développe aucune coloration. Introduit-on dans l'éprouvette quelques bulles d'oxygène, la matière colorante bleue prend naissance en même temps que le gaz est absorbé. Une trace d'alcali, en favorisant l'absorption de l'oxygène par le pyrogallol rend plus rapide le phénomène de coloration. Un excès la fait virer au violet.

Que s'est-il passé ?



Pour M. Jacquemin, l'oxygène s'est porté sur le sel ferreux pour le transformer en sel ferrique, qui a réagi sur le pyrogallol non modifié. Pour nous, l'oxygène s'est porté sur le pyrogallol, et c'est le pyrogallol oxydé qui a réagi sur le sel ferreux intact. Nous fondons cette conclusion capitale sur les expériences suivantes :

a Une solution d'un sel ferreux, maintenue à l'abri de l'air dans une éprouvette sur le mercure donne immédiatement naissance à la combinaison bleue quand on la met en contact avec une solution de pyrogallol légèrement oxydé telle qu'on peut l'obtenir en agitant à l'air une solution de pyrogallol dans de l'eau très peu alcaline, de l'eau ordinaire par exemple.

b L'action de l'oxygène n'a pas transformé le sel ferreux en sel ferrique car les sels ferriques ne peuvent pas exister en présence du pyrogallol et le premier effet de ce corps est de les réduire instantanément et absolument à l'état de protocels ; dans un mélange d'un persel de fer et d'un excès de pyrogallol le sulfocyanate de potassium ne détermine pas de coloration rouge, le succinate d'ammonium ne produit aucun précipité, le ferricyanure de potassium provoque au contraire la formation d'un précipité bleu. On pourrait croire que dans cette dernière réaction le ferricyanure a été réduit par le pyrogallol, et que le ferrocyanure formé a donné, avec le sel ferrique inaltéré, un précipité de bleu de Prusse ; mais non ! Nous nous sommes assurés que le ferricyanure de potassium n'est pas transformé en ferrocyanure par le pyrogallol dans les conditions de l'expérience.

Nous sommes donc conduits logiquement à cette double conclusion :

*Les sels ferriques sont réduits par le pyrogallol à l'état de sels ferreux.*

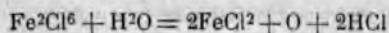
*La combinaison bleue prend naissance par la réaction d'un produit d'oxydation du pyrogallol sur les sels ferreux.*

II. PYROGALLOL ET SELS FERRIQUES. — Vient-on à introduire dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure, en évitant avec soin le contact de l'air, une solution de perchlorure de fer bouillie et une solution de pyrogallol dans l'eau bouillie, on constate la formation d'une couleur bleue très fugace, à laquelle succède instantanément une coloration rouge brun. Un peu d'eau alcaline bouillie introduite sans l'éprouvette provoque immédiatement la formation de la matière colorante bleue.



Les conclusions que nous avons tirées de nos expériences rendent facile l'interprétation de ce phénomène. Nous savons que le perchlorure de fer a été ramené au protochlorure et que le pyrogallol s'est oxydé à l'oxygène mis en liberté dans cette réaction. Pourquoi les éléments constitutifs de la combinaison bleue, pyrogallol et sel ferreux, se trouvant en présence, cette combinaison ne se produit-elle pas, et est-il nécessaire, pour lui donner naissance, de faire intervenir un alcali ?

C'est parceque, dans le phénomène de réduction du chlorure ferrique, de l'acide chlorhydrique a été mis en liberté



et cet acide a détruit la combinaison bleue. La couleur rouge prise par le mélange est celle que présente le pyrogallol oxydé quel qu'ait été ailleurs l'agent oxydant. Elle est d'autant plus foncée que la proportion de perchlorure de fer a été plus grande, c'est-à-dire que l'oxydation a été plus complète.

L'addition d'alcali, en saturant l'acide, permet à la combinaison bleue de se former. Si l'on opère sur une goutte seule de perchlorure de fer, il suffit pour saturer l'acide mis en liberté de la minime quantité de chaux contenue à l'état de bicarbonate

dans l'eau potable : le mélange d'une goutte de perchlorure de fer et de pyrogallol constitue, par cela même, un réactif d'une extrême sensibilité pour déceler les bicarbonates alcalins ou terreux dans une eau, grâce à la belle coloration bleue qu'il développe à leur contact.

L'observation démontre qu'une goutte des acides énergiques tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, chlorique, phosphorique, etc... suffit à détruire la combinaison bleue. Les acides faibles, au contraire, tels que les acides organiques en général, l'acide borique, le phosphate biacide de sodium n'agissent qu'en grand excès ou pas du tout. Voilà pourquoi M. Jacquemin constatait que, dans les sels ferriques à acide organique, le pyrogallol développe immédiatement, et sans addition d'alcali, une coloration bleue. L'acide mis en liberté dans la réaction n'avait pas l'énergie nécessaire pour amener la décoloration.

L'action des acides sur la combinaison oxy-pyrogallol-ferrugineuse est en somme réglée par les données thermiques comme leur action sur tous les réactifs colorés, fait si bien mis en relief

par M. Berthelot (1). Ainsi, l'acide formique qui dégage plus de chaleur en s'unissant avec les bases que l'acide acétique exerce sur la combinaison bleue une action décomposante incomparablement plus énergique que ce dernier corps.

Quand la couleur bleue est détruite par un acide énergique, on peut la faire réapparaître non seulement en saturant l'acide par un alcali, mais encore en ajoutant à la liqueur un sel à l'acide faible, le tartrate, formiate, borate, etc.

En résumé :

*Le pyrogallol, en présence des sels ferriques, les réduit à l'état de sels ferreux en s'oxydant lui-même. Les éléments constitutifs de la combinaison bleue, pyrogallol oxydé et sel ferreux se trouvent ainsi mis en présence, mais la combinaison bleue n'apparaît pas, détruite par l'acide mis en liberté, s'il est énergique. La coloration rouge constatée est celle du pyrogallol plus ou moins oxydé.*

Nous avons donc rattaché l'action du pyrogallol sur les sels ferriques à une de ses propriétés essentielles : la propriété réductrice qu'il exerce en présence des corps oxydants et notamment d'un grand nombre de sels métalliques, or, argent, cuivre, etc. Son oxydation est progressive et les termes en sont multiples. Nous en connaissons quelques-uns, la purpurogalline de Girard, et la pyrogalloquinone. Bien d'autres restent sans doute à isoler et parmi ceux-ci est le corps qui donne en présence des sels ferreux une combinaison bleue.

Ce corps est un produit intermédiaire d'oxydation susceptible de subir au contact de l'air une oxydation plus profonde. Fait-on passer un courant d'air dans le liquide bleu ? la liqueur se décolore assez vite et il se précipite un corps noir que M. Jacquemin considère comme du tannomélanate de fer.

Si l'on additionne le pyrogallol d'un excès de perchlorure de fer on n'obtient plus par l'addition d'un alcali la combinaison bleue mais bien ce même précipité noir. En présence d'un excès du corps oxydant l'oxydation a été poussée trop loin.

C'est encore le précipité noir qui se forme quand on ajoute à un sel ferreux du pyrogallol fortement oxydé par agitation à l'air en présence de la potasse caustique ou du saccharate de chaux.

Grâce à cette conception simple et rationnelle d'une réaction

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1885, p. 207.

mal étudiée jusqu'ici, il nous est facile d'expliquer certains faits que M. Jacquemin rapporte sans en donner l'interprétation.

Si le perchlorure de fer en présence du pyrogallol ne précipite ni par le succinate d'ammonium, ni par la gomme, c'est qu'il est réduit à l'état de sel ferreux.

Si une solution de gomme fait apparaître la couleur bleue dans un mélange de pyrogallol et de chlorure ferrique, c'est qu'elle agit comme sels de chaux à acide faible; si au contraire le saccharate de chaux n'a pas cette action d'après M. Jacquemin, c'est qu'en présence d'un excès de ce corps le pyrogallol passe immédiatement à l'air à un degré d'oxydation supérieur à celui qui donne naissance à la combinaison bleue ferrugineuse; mais une goutte de saccharate de chaux agit comme une solution de gomme.

Nous avons comparé plus haut l'action du pyrogallol sur les sels de fer à son action sur les autres sels métalliques. Voici pour justifier cette comparaison comment il se comporte avec les sels de cuivre :

1° En présence du chlorure cuivreux ammoniacal le pyrogallol ne donne immédiatement à l'abri de l'air aucune coloration (à la longue il se dépose sur les parois de l'éprouvette du cuivre métallique). L'introduction d'une bulle d'oxygène provoque le développement d'une coloration brun noir intense ;

2° En présence du sulfate cuivrique, le pyrogallol provoque la réduction immédiate du sel cuivrique en sel cuivreux (on peut s'en rendre compte par l'iodure de potassium qui versé dans le mélange en précipite de l'iodure cuivreux tout à fait exempt d'iode en liberté). Un alcali ajouté au mélange y développe immédiatement, même à l'abri de l'air, la coloration noire. Cette coloration vire au rouge par un excès d'ammoniaque, et est détruite par l'acide chlorhydrique ;

3° Dans l'acétate cuivrique la coloration noire se produit instantanément sans adjonction d'alcali.

Le parallélisme ne saurait être plus complet entre les réactions des sels de fer et les réactions des sels de cuivre.

Nous sommes parvenus à isoler la combinaison bleue ferrugineuse, et nous poursuivons en ce moment l'étude de sa composition et de ses propriétés.

**Nouvelles observations sur les camphres chlorobromés ; production d'acide camphrique ; par M. P. CAZENEUVE.**

Depuis que nous avons signalé la formation de deux camphres



chlorobromés isomères en faisant réagir le brome sur le camphre monochloré normal (1), nous avons perfectionné les méthodes de purification, et obtenu de meilleurs rendements; nous avons mieux précisé les propriétés physiques, et reconnu entre les deux corps des distinctions chimiques qui achèvent d'établir l'isométrie.

Cette note relate ces faits complémentaires importants.

a. — CAMPHRE MONOCHLORÉ MONOBROMÉ 1.

Nous chauffons 5 heures à 100° en tube scellé une molécule de camphre monochloré et deux atomes de brome. Le produit refroidi liquide laisse échapper de l'acide bromhydrique à l'ouverture du tube, puis se solidifie. Il est lavé à l'eau tiède, puis à l'eau tiède additionnée d'une quantité d'alcali juste suffisante pour faire disparaître la teinte bromée, c'est-à-dire, jusqu'à destruction d'un bromure instable formé simultanément. La masse pâteuse un peu brunâtre est lavée à l'alcool à 80° froid qui laisse un précipité granuleux grisâtre. Ce précipité séché est exposé à la lumière solaire quelques heures. Une matière colorante étrangère s'insolubilise dans ces conditions. Plusieurs cristallisations dans l'alcool donnent de magnifiques aiguilles d'une grande blancheur. Très lentement cristallisé de la solution alcoolique, le corps se présente sous forme de petits cristaux lamellaires rectangulaires, s'irradiant souvent d'un centre. La cristallisation lente au sein de l'éther ne produit que les lamelles plus larges sans être plus mesurables.

Ces cristaux fondent exactement à 98° et non à 95-96° comme nous l'avons indiqué précédemment. Une trace d'impuretés avait abaissé le point de fusion.

Ce dérivé est dextrogyre; nous avons déjà indiqué :

$$[\alpha]_D = +78^\circ$$

au sein du chloroforme.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther.

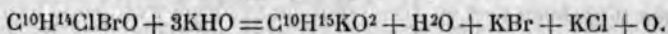
Il ne distille pas sans décomposition. Il ne s'altère pas en dissolution dans l'alcool ou dans l'éther. Il ne se décompose pas à l'ébullition au sein d'une solution alcoolique de nitrate d'argent.

Chauffé à 120° pendant une heure avec une solution alcoolique

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 16 mars et 23 mars 1885.

d'acétate d'argent, il n'a pas subi de décomposition. L'alcool ammoniacal à l'ébullition reste sans action.

*Acide camphrique.* — La soude ou la potasse alcoolique double le corps en bromure alcalin, chlorure alcalin et acide camphrique qui reste combiné à l'alcali. Le liquide ne subit pas une décomposition profonde comme avec la variété  $\beta$ . Il se forme toutefois une certaine quantité de matière résineuse, produit d'oxydation sans doute expliquée par l'équation :



Nous avons isolé l'acide camphrique de la façon suivante : nous avons chauffé au réfrigérant ascendant pendant plusieurs heures le camphre chlorobromé avec la potasse alcoolique jusqu'à ce que le liquide ne se trouble pas sensiblement par addition d'eau distillée. Le liquide alcoolique étendu d'eau est saturé d'acide carbonique pour transformer l'excès de potasse en carbonate. Il est ensuite évaporé à siccité puis repris par l'alcool absolu qui laisse du carbonate, du bromure et du chlorure de potassium. On distille l'alcool, on reprend le résidu par un peu d'eau et on traite par l'acide sulfurique qui précipite un mélange de résine et d'acide camphrique. On agite avec de l'éther qui

dissout la résine et l'acide. L'éther est agité à son tour avec un excès d'eau de baryte qui ne dissout que l'acide camphrique et laisse la résine en dissolution dans l'éther. L'excès de baryte est enlevé par un courant d'acide carbonique.

Le camphate de baryte restant en solution incolore, donne par évaporation une masse d'aspect résinoïde incristallisable ; il fait la double décomposition avec les sels de cuivre, de fer, de plomb, de zinc, d'argent. Le sel de cuivre est d'un bleu tendre ; le sel de fer rappelle comme couleur le benzoate de fer. Les autres sels sont blancs. Le sel d'argent s'altère rapidement à la lumière. Il a été analysé et a donné pour :

$$\text{Matière} = 0,3051, \text{Ag} = 0,12, \text{soit } 39,33 \ \%.$$

La formule de l'acide camphrique  $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{AgO}_2$  exige 39,27 0/0. Mis en liberté de sa combinaison barytique au sein de l'eau par un acide, il forme à la surface de l'eau des gouttelettes liquides qui sont plus denses que l'eau et gagnent bientôt le fond du liquide par agitation. Ces gouttelettes dissoutes dans l'alcool se présentent après évaporation à l'état de vernis incolore qui cristallise bientôt sous forme d'arborescences, ou encore de petites lamelles

écailleuses. Ces cristaux sont mous, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ils ont une réaction franchement acide au tournesol, et décomposent les carbonates.

Les caractères généraux, l'analyse du sel d'argent nous font admettre que cet acide se confond avec l'acide camphrique obtenu par M. Berthelot dans l'action de la potasse alcoolique sur le camphre, ou par M. de Montgolfier dans l'oxydation directe du camphre solide. Toutefois, M. de Montgolfier a décrit un camphate de cuivre d'un beau vert se dissolvant dans l'alcool avec cette teinte. Notre sel de cuivre est très nettement bleu tendre, et donne une solution alcoolique également bleue.

Jusqu'à plus ample étude comparative, j'ad mets l'identité de ces deux acides camphriques que plusieurs propriétés semblent confondre. L'acide camphrique de MM. Berthelot et de Montgolfier est visqueux, plus ou moins coloré. Peut-être est-ce là un commencement d'altération qui expliquerait quelques différences. Nous avons d'ailleurs remarqué que notre acide camphrique incolore et cristallisable, se colore et devient incristallisable, obtenu de sa solution alcoolique par évaporation au bain-marie, au lieu d'évaporation spontanée. Il offre alors le même aspect que l'acide camphrique connu.

Le corps isomère nous présente un ensemble de propriétés bien distinctes.

#### B. — CAMPHRE MONOCHLORÉ MONOBROMÉ $\beta$ .

Nous chauffons une heure à 100° en tube scellé, 1 molécule de camphre monochloré et 2 atomes de brome. Le liquide rougeâtre est lavé à l'eau tiède, puis à l'eau tiède d'une alcalinité juste suffisante pour enlever le brome. Il reste un liquide de couleur jaune verdâtre qui se solidifie dans les lavages à l'eau froide. On comprime fortement le corps entre des feuilles de papier sans colle qui enlève une matière semi-fluide dont une trace empêche toute cristallisation ultérieure.

Dans la note que nous avons publiée à l'Académie des sciences, nous n'étions pas parvenu à enlever complètement cette matière étrangère. Aussi, nous avons décrit un corps mou cristallisant d'une façon indistincte. Toutefois, cette impureté n'avait pas influencé sensiblement l'analyse centésimale, ni modifié beaucoup le point de fusion.

Après expression répétée, nous avons obtenu au sein de l'al-

cool une cristallisation en cristaux durs et brillants, qui perdent facilement leur éclat, et deviennent opaques avec les changements de température.

Ces cristaux redissous dans l'éther pur se reproduisent par évaporation spontanée sous un état extrêmement volumineux. Dans l'espace de 48 heures nous avons pu ainsi obtenir un cristal du poids de 12 grammes et demi.

M. Jules Morel, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Lyon, a mesuré ces cristaux.

Ils appartiennent au système orthorhombique, et affectent le plus souvent la forme octaédrale basée, représentée par le symbole  $mg^1c^1a^1$  dans laquelle la facette  $a^1$  diffère très peu d'un carré.

Les rapports des axes de la forme primitive sont :

$$a:b:c=1,9144:1:1,5395.$$

Les rapports ont été déterminés ainsi que la forme primitive du cristal par la mesure des trois angles  $mmc^1e^1$  et  $me^1$ . L'approximation des mesures n'est pas supérieure à 5'. On a ainsi les angles :

| Mesurés.                  | Calculés.        |
|---------------------------|------------------|
| $mm = 124^{\circ}48'$     |                  |
| $mg^1 =$                  | $62^{\circ}24'$  |
| $me^1 = 106^{\circ}48'$   | $106^{\circ}52'$ |
| $l^1l^1 = 102^{\circ}24'$ |                  |
| $ma^1 = 138^{\circ}4'$    | $137^{\circ}57'$ |
| $c^1g^1 =$                | $51^{\circ}13'$  |

Ces cristaux formés au sein de l'éther sont souvent un peu jaunâtres. La solution éthérée, en effet, s'altère spontanément et rapidement même à l'abri de la lumière. Il se forme de l'acide bromhydrique et un corps jaunâtre liquide, visqueux, incristallisable, insoluble dans l'eau même alcaline, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette décomposition au contact de l'éther semble toutefois avoir une limite. Une sorte d'équilibre paraît s'établir bientôt. Au sein de l'alcool la même décomposition s'effectue, mais plus lentement.

L'altération du camphre chlorobromé variété  $\beta$ , au sein de ces dissolvants neutres, comparé à la stabilité de la variété  $\alpha$  dans les mêmes conditions, constitue un caractère distinctif déjà important.

Nous avons signalé pour le camphre bromonitré une altération

identique au sein de l'alcool et de l'éther, même à l'abri de la lumière (1). Il se forme également de l'acide bromhydrique, et une matière résinoïde jaune.

Les gros cristaux orthorhombiques de la variété  $\beta$ , développés au sein de l'éther, offrent encore une particularité. Parfois ils présentent des inclusions, formées d'éther et d'air dues à la rapidité sans doute de la cristallisation. Ils ont en outre la propriété de se fendre à la moindre variation de température. Tenus entre les doigts, ils font entendre souvent une petite crépitation qui s'accompagne de ruptures plus ou moins étendues.

La tension de vapeur d'une trace d'éther interposé amène sans doute ces ruptures.

Le camphre chlorobromé  $\beta$  fond à la température de  $51^{\circ},5$  et non pas  $50^{\circ}$ , comme nous l'avons indiqué précédemment. Son pouvoir rotatoire au sein de l'alcool est à droite.

$$[\alpha]_D = +51^{\circ}$$

Il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool froid que la variété  $\alpha$ , très soluble dans l'éther. Nous avons parlé des altérations spontanées au sein de ces dissolvants. Le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, le dissolvent facilement. Il ne distille pas sans décomposition.

Bouilli avec une solution alcoolique de nitrate d'argent, il se décompose avec formation de bromure d'argent. Avec l'acétate d'argent et l'acétate potassique, il se décompose également à l'aide d'une ébullition prolongée. Toutefois, ces décompositions sont lentes. On peut se demander si elles n'ont pas pour phase première la décomposition du corps au sein de l'alcool avec formation d'acide bromhydrique, comme nous l'avons dit. Il s'est en effet formé comme produit secondaire la même matière visqueuse jaunâtre qui ne paraît pas acétylée. L'acide acétique a été retrouvé à l'état libre dans la liqueur. Il ne se produit pas de double décomposition.

La potasse alcoolique détermine une décomposition profonde, avec formation de produits noirâtres incristallisables. La variété  $\alpha$  au contraire subit un dédoublement plus régulier.

En résumé, l'isomérisie de ces deux dérivés bisubstitués du camphre paraît établie sur l'ensemble des propriétés physiques, aussi bien que sur les propriétés chimiques.

(1) Bull. de la Soc. chim. t. 62, p. 69, 1884.



## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE MINÉRALE

Sur quelques sels basiques ; par M. J. HABERMANN (1).

*Sulfate basique de cuivre*  $7\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . — On le prépare en traitant une solution bouillante de sulfate de cuivre par l'ammoniaque tant qu'il se fait un précipité ; on lave à l'eau froide, on essore à la trompe et on sèche sous une cloche au-dessus de chaux vive. C'est une poudre vert bleuâtre, rigoureusement insoluble dans l'eau.

*Nitrate basique de cuivre*  $4\text{CuO}, \text{Az}^2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ . — On opère comme pour le sulfate. Poudre bleu clair, insoluble dans l'eau.

*Oxychlorure de cuivre*  $\text{CuCl}_2, 3\text{CuO}, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Même préparation. Poudre gris bleuâtre, inaltérable par l'eau bouillante.

*Sulfate basique de nickel*  $7\text{NiO}, 7\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — On ajoute de l'ammoniaque à une solution froide de sulfate de nickel tant qu'il se fait un précipité ; puis on porte à l'ébullition ; on lave ensuite à l'eau froide, et on termine comme pour le sulfate basique de cuivre. Poudre jaune verdâtre, amorphe, un peu soluble dans l'eau, douée d'une réaction alcaline et attirant l'acide carbonique de l'air.

*Nitrate basique de nickel*  $8\text{NiO}, 2\text{Az}^2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Même préparation. Poudre blanc verdâtre clair, complètement insoluble dans l'eau.

*Sulfate basique de cobalt*  $5\text{CoO}, \text{SO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Même préparation. Précipité floconneux, bleu, assez soluble dans l'eau.

*Nitrate basique de cobalt*  $4\text{CoO}, \text{Az}^2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Même préparation. Précipité bleu, devenant vert par la dessiccation.

*Chlorure basique de cobalt*  $\text{CoCl}_2, 3\text{CoO}, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Même préparation. Précipité bleu, hygroscopique, totalement insoluble, prenant par la dessiccation une couleur fleur de pêcher.

*Sulfate basique de zinc*  $4\text{ZnO}, 3\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — Poudre blanche, confusément cristalline, insoluble dans l'eau.

*Nitrate basique de zinc*  $5\text{ZnO}, \text{Az}^2\text{O}_5, 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Poudre blanche, cristalline, un peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 432 à 451.

*Oxychlorure de zinc*  $2Z.Cl^{20}ZnO, 12H^2O$ . — Poudre blanche, totalement insoluble dans l'eau bouillante.

*Sulfate basique de cadmium*  $2CdO, SO^3, 11H^2O$ . — Poudre cristalline, blanc jaunâtre, peu soluble dans l'eau bouillante.

*Nitrate basique de cadmium*  $12CdO, Az^2O^3, 111H^2O$ . — Flocons blancs, un peu solubles dans l'eau.

*Oxychlorure de cadmium*  $CdCl^2, CdO, 11H^2O$ . — Poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau bouillante. AD. F.

### CHIMIE ANALYTIQUE.

**Sur le dosage des halogènes dans les chaînes latérales des composés aromatiques :** par M. H.-E. SCHULZE (1).

L'auteur signale la facilité avec laquelle les chlorures de benzyle et de benzylène abandonnent leur chloro quand on les fait bouillir avec une solution alcoolique d'azotate d'argent; l'opération est complète après quelques minutes d'ébullition.

Le chlorure et le bromure  $\xi$  de naphtyle se comportent de même tandis que la bromométhyl-naphtaline ne cède pas trace de brome même après quelques heures d'ébullition (ces deux exemples cités par l'auteur sont loin de démontrer que la réaction ne s'applique qu'aux chaînes latérales et s'y applique toujours).

ED. W.

### CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur quelques dérivés du fulminate de mercure ;**  
par M. L. SCHOLVIEN (2).

(Note préliminaire.)

En traitant le fulminate de mercure par l'eau et l'amalgame de sodium, on obtient une solution qui ne renferme pas de mercure, et qui, additionnée d'acide sulfurique dilué et agitée avec de l'éther, abandonne à ce liquide deux acides cristallisés; l'un fond à  $85^\circ$ , est soluble dans l'eau tiède et se décompose par l'eau bouillante; il donne à l'analyse des chiffres conduisant aux rapports  $CHAzO$ ; traité par l'acide chlorhydrique, il donne du chlorhydrate d'hydroxylamine. L'autre acide peut être purifié par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1676.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. 30, p. 90.

## CHIMIE ORGANIQUE.

cristallisation dans l'eau bouillante; sa composition est également représentée par les rapports  $\text{CHAzO}$ .

La sulfo-urée réagit violemment sur le fulminate de mercure avec dégagement d'acide carbonique et formation de deux et que l'on peut séparer par cristallisation dans l'eau bouillante; deux produits fondent l'un à  $79^\circ$  et l'autre à  $128^\circ$ ; addition d'acide chlorhydrique, ils fournissent tous deux une même combinaison presque insoluble dans l'eau et ayant pour compos

AD. F.

### Sur deux combinaisons organiques de l'étain;

par M. O.-W. FISCHER (1).

Kuhlmann a décrit autrefois un corps qui prend naissance par l'action du tétrachlorure d'étain sur l'alcool et l'a envisagé comme une combinaison de ce sel avec de l'éther. Les différents auteurs qui, depuis cette époque, ont étudié ce composé lui ont attribué des formules diverses. L'auteur a repris cette étude et est parvenu aux résultats suivants.

On mélange avec précaution et en refroidissant, 20 grammes de chlorure d'étain anhydre et 14 grammes d'alcool absolu; il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'éthyle et il se dépose bientôt des lamelles blanches, qui, lavées à l'alcool et séchées au-dessus de chaux et d'acide sulfurique, fournissent à l'analyse des chiffres conduisant à la formule  $\text{SnCl}^3(\text{OC}^2\text{H}^5) + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ . Ce corps est déliquescent; l'eau le décompose avec formation d'oxychlorure d'étain; l'alcool et l'éther le dissolvent sans altération. On ne peut lui enlever sa molécule d'alcool de cristallisation, car il se décompose rapidement par la chaleur, et lentement quand on l'abandonne dans le vide sec.

En traitant le chlorure d'étain anhydre par une solution alcoolique d'éthylate de sodium (3,5 de sodium pour 10 grammes  $\text{SnCl}^4$ ), on obtient un précipité blanc formé de chlorure de sodium et d'oxyde d'étain; la solution évaporée dans le vide fournit une masse amorphe et jaunâtre insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ayant sensiblement pour composition  $\text{Sn}(\text{OH})^3\text{OC}^2\text{H}^5$ .

AD. F.

### Action de l'acétamide sur la phényléyanamide;

par M. F. BERGER (2).

Lorsqu'on chauffe un mélange de deux molécules de

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 426.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 451 à 472.

cyanamide et d'une molécule d'acétamide, il se produit une vive réaction : il se dégage de l'ammoniaque, et on voit se déposer sur les parties froides de l'appareil un sublimé blanc formé de carbonate d'ammonium. Lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé, on laisse refroidir le produit et on l'épuise successivement par l'eau bouillante, qui dissout de l'acétanilide  $C^6H^5.AzH.C^2H^3O$  (25-30 0/0 du poids des matières mises en réaction), puis par l'alcool bouillant.

La solution alcoolique, fortement concentrée et traitée par l'acide chlorhydrique gazeux, fournit un précipité blanc, qui, purifié par cristallisation dans l'alcool chaud en présence d'acide chlorhydrique, se présente en aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 254-256° et présentant la composition  $C^{39}H^{39}Az^{11}Cl^{12} + 31/2 C^2H^3O$ . Abandonné longtemps dans l'air sec, ce chlorhydrate finit par perdre son alcool de cristallisation.

En traitant une solution alcoolique chaude du chlorhydrate précédent par la potasse, on obtient par le refroidissement de petites aiguilles fusibles à 222°, qui constituent la base libre  $C^{39}H^{37}Az^{11}$ ; ce corps est très soluble dans l'acide acétique et dans l'éther, assez soluble à chaud dans l'alcool, la benzine et l'alcool amylique.

Le *chromate* correspondant est un précipité orangé clair; sa formule n'a pas été établie. Il en est de même du *picrate*, qui cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 238-240°.

En traitant une solution acétique de la base précédente par le brome, on voit se déposer des aiguilles blanches, constituant un dérivé de substitution  $C^{39}H^{31}Az^{11}Br^6$ . Ce corps est très peu soluble, même à chaud, dans l'alcool absolu, la benzine et l'éther acétique. Chauffée avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, la base  $C^{39}H^{37}Az^{11}$  paraît fournir deux dérivés acétylés, qui n'ont pu être isolés à l'état de pureté. Traitée par un mélange d'acides nitrique et sulfurique, elle donne un dérivé confusément cristallin, fusible à 250°, dont la formule n'a pas été établie. Chauffée pendant dix heures à 150° avec de l'acide chlorhydrique à 20 0/0, elle fournit de l'aniline; si l'on porte la température à 250°, il se produit de l'ammoniaque.

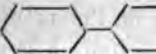
Les eaux mères alcooliques d'où l'on a séparé le chlorhydrate  $C^{39}H^{39}Az^{11}Cl^{12}$ , neutralisées par le carbonate de sodium et fortement concentrées, fournissent par l'addition d'eau un précipité floconneux; purifié par dissolution dans l'acide acétique bouillant

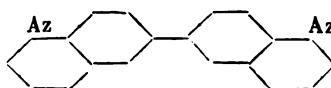
et précipitation par l'eau, ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 212-213°, ayant pour formule  $C^{15}H^{16}Az^6$ , très solubles dans l'éther, l'éther et l'acide acétique, peu solubles dans la benzine bouillante.

Le *chlorhydrate* correspondant  $C^{15}H^{17}Az^6Cl$  fond à 25°; le *chromate* est un précipité cristallin rouge orangé.

L'oxydation de la base  $C^{15}H^{16}Az^6$  par le permanganate de potassium en solution acétique fournit un dérivé dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles fusibles à 210-212° et paraît avoir pour formule  $C^{15}H^{17}Az^6OCl$ . AD. F.

**Recherches sur les diquinolyles ; par M. O.-W. FISCHER (1).**

On connaît deux diquinolyles  $C^{18}H^{12}Az^2$ ; l'une, l' $\alpha$ -diquinolyle a été obtenue par Weidel dans l'action du sodium sur la quinoléine; l'autre, la  $\beta$ -diquinolyle, a été préparée par Japp et Graham par l'action du chlorure de benzoyle sur la quinoléine. On ne connaît la constitution d'aucune de ces deux bases. L'auteur s'est proposé d'obtenir une diquinolyle de constitution connue, en employant la méthode synthétique due à Skraup, et en partant d'une base de constitution connue. En partant de la benzidine  $AzH^2$ -- $AzH^2$ , on doit en effet obtenir une diquinolyle ayant la constitution suivante :



On opère comme il suit. Un mélange de 14 grammes de benzidine, 9,6 de nitrobenzine, 48 grammes glycérine et 40 grammes d'acide sulfurique est chauffé au réfrigérant ascendant pendant deux heures et demie. La masse est reprise par l'eau alcaline et soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau; le résidu bien lavé à l'eau est épuisé par la benzine bouillante, et la solution benzinique, séchée sur la potasse fondue et évaporée, laisse pour résidu la nouvelle base à l'état cristallisé.

Après purification, cette diquinolyle se présente en lamelles incolores et nacrées, fusibles à 177°, sublimables sans altération; elle distille sans décomposition à une température très élevée.

Le *chlorhydrate*  $(C^{18}H^{12}Az^2)^2HCl + 4H^2O$  cristallise en longues aiguilles soyeuses.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 417.

Le *second chlorhydrate*  $C^{18}H^{12}Az^2.HCl$  est peu soluble dans l'alcool.

Le *sulfate acide*  $(C^{18}H^{12}Az^2.2SO^3H^2)$  se présente en longues aiguilles.

Le *sulfate neutre*  $(C^{18}H^{12}Az^2.SO^3H^2.3H^2O)$  est un précipité cristallin.

Le *chloroplatinate*  $C^{18}H^{12}Az^2.2HCl.PtCl^3$  est presque insoluble.

Le *chromate*  $(C^{18}H^{12}Az^2.Cr^2O^3H^2)$  se présente en aiguilles rougeâtres, solubles dans l'acide chlorhydrique dilué.

Le *picrate*  $(C^{18}H^{12}Az^2.C^3H^3O^3H(AzO)^2)^3$  se décompose au-dessus de 260°.

Le *mono-ortho-méthyle*  $C^{18}H^{12}Az^2.CH^3$  forme des cristaux jaune clair.

Le *di-ortho-méthyle*  $(C^{18}H^{12}Az^2.2CH^3)$  ne fond pas au-dessous de 200°.

D'après l'ensemble de ces sels, on peut avec l'auteur envisager la diquinoléyle précédente comme identique avec l' $\alpha$ -liquinoléyle de Weidel.

L'auteur a étudié l'action de la chaleur sur la quinoléine. Lorsqu'on fait passer des vapeurs de quinoléine dans un tube chauffé à une température convenable, il se dégage de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique; le liquide obtenu, soumis à la distillation, fournit de l'eau, de la quinoléine inaltérée et un résidu bouillant au-dessus de 235°, qui abandonne à l'eau bouillante de l'acide benzoïque; le résidu, lavé à l'eau bouillante, étant purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation par la potasse, cède à l'éther des cristaux jaune chamois, fusibles à 183-184°, mélange de deux bases que l'on peut séparer à l'état de picrates, mais dont la formule n'a pu être établie avec certitude.

AD. F.

**Sur les dérivés nitrés de l'éther p.-crésyle-benzyllique ;**  
par M. Paul FRISCHE (1).

La nitration du para-crésol par l'acide azotique de 1.4 de densité en présence d'acide acétique cristallisable, fournit le mononitro-p.-crésol accompagné de dinitrocrésol, qu'on sépare par distillation avec la vapeur d'eau qui n'entraîne que très difficilement le dérivé dinitré. On obtient ce dernier en plus grande quantité lorsqu'on emploie un acide azotique de 1.5 de densité. Le dinitro-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 224, p. 137 à 155.

crésol fond à 79°,5 après cristallisation dans l'alcool dans l'acide acétique en tables transparentes jaunes, très efflorescentes, renfermant 2 molécules d'acide acétique de cristallisation. Ces cristaux fondent à 65°, mais après s'être effleuris, fondent à 82°. C'est le dinitrocrésol symétrique de MM. No Salis  $C^6H^3(OH)(AzO^2)_{2-6}(CH^3)_4$ .

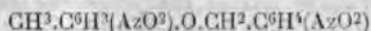
L'auteur a préparé les éthers benzyliques des nitro-para-crésols en traitant les nitrocrésolates de potassium (ou d'argent) par chlorure (ou l'iodure) de benzyle.

*Benzyle-nitro-p.-crésol*  $(C^6H^3.CH^3O)_1 C^6H^3(AzO^2)_2 (CH^3)_4$  soluble à 154°; peu stable.

*Benzyle-dinitro-p.-crésol*  $(C^6H^3.CH^3O)_1 C^6H^3(AzO^2)_2 (CH^3)_4$

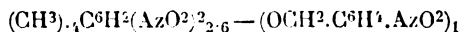
— Il faut faire agir l'iodure de benzyle sur le dinitrocrésol argentique. Cet éther cristallise dans l'alcool en lamelles jaunâtres qui fondent à 109° et qui brunissent à la lumière.

*Nitrobenzyle-p.-crésylol*  $CH^3.C^6H^4-O-CH^2C^6H^4(AzO^2)$ . — isomère du benzyle-nitrocrésol est en lamelles jaunâtres fondant à 91°. Le *nitrobenzyle-nitrocrésylol*



est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles soyeuses, qui fondent à 163°.

*Le nitrobenzyle-dinitro-p.-crésylol*



s'obtient lorsqu'on chauffe le dinitrocrésol argentique avec l'iodure de nitrobenzyle. On épuise le produit par l'acide acétique bouillant qui dissout l'éther et l'abandonne par le refroidissement; cet éther fond à 186°,5.

*Nitration des éthers précédents.* — Le benzyle-nitrocrésol fournit par cette opération du nitrate de nitrobenzyle et du dinitro-p.-crésol, avec une petite quantité de *nitrobenzyle-dinitrocrésol*, composé fusible à 186°,5 qui prend aussi naissance plus abondamment lorsqu'on traite les éthers nitrés par l'acide azotique. Cet éther dinitrocrésyle-nitrobenzylique n'est pas modifié par l'acide azotique de 1,51 de densité.

La formation du dinitrocrésol et de l'azotate de nitrobenzyle résulte d'une saponification partielle de l'éther primitif et de la nitration subséquente du p.-crésol ou du nitrocrésol et de l'alcool benzylique ainsi produits.

*Action de  $\text{AzH}^3$  alcoolique.* — Le benzyle-nitocrésol est à peine attaqué par l'ammoniaque alcoolique, même à  $200^\circ$ , en donnant un peu de p.-nitrotoluidine et d'alcool benzylique. Le benzyle-dinitocrésol est facilement saponifié à  $100^\circ$  et le dinitocrésol converti en dinitro-para-toluidine. Le nitrobenzyle-crésol n'est pas attaqué à  $180$ – $200^\circ$ . Le nitrobenzoyle-nitocrésol est complètement détruit et charbonné à  $140^\circ$ . Le nitrobenzoyle-dinitocrésol enfin est converti à  $100^\circ$  en dinitrotoluidine et alcool nitrobenzylique.

*Action de la potasse alcoolique.* — Tous les éthers ci-dessus sont rapidement saponifiés, mais la réaction va facilement trop loin en donnant des produits bruns, sans doute des composés azoïques.

ED. W.

**Sur les phosphates de phényle et de créyle et sur leur nitration :** par M. Martin RAPP (1).

Le caractère acide des phénols s'accroît par la substitution d'un groupe ou d'un élément électronégatif dans le noyau benzique. Les éthers des phénols ainsi modifiés doivent donc se rapprocher des anhydrides d'acides mixtes, composés très instables. Il y avait donc à se demander jusqu'à quel point une semblable substitution fait perdre aux phénols la propriété de s'unir à ces acides pour former des éthers.

**PHOSPHATES DE PHÉNYLE ET LEUR NITRATION.** — L'auteur a préparé les acides phénylphosphoriques et leurs chlorures d'après les indications de M. G. Jacobsen (t. 20, p. 299) en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur le phénol. Le *chlorure phénylphosphorique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}_5)\text{Cl}^2$  qui bout à  $241^\circ$  donne, par l'action de l'eau, l'*acide monophénylphosphorique* composé cristallisable dans le chloroforme, inaltérable à l'air. Le *chlorure diphenyle phosphorique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}_5)_2\text{Cl}$  bout à  $314^\circ$  sous une pression de 272 millimètres (Jacobsen indique  $275^\circ$  pour 216 millimètres de pression). L'acide correspondant  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}_5)_2\text{OH}$  est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, il fond à  $56^\circ$ . Le *phosphate triphénylique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$  ne distille que difficilement dans le vide. Il cristallise dans l'éther en aiguilles blanches fusibles à  $45^\circ$ , peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

*Acide nitrophénylphosphorique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}_4.\text{AzO}^2)(\text{OH})^2$ . — On

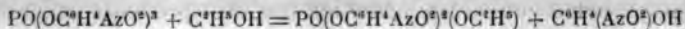
(1) Liebig's *Annalen der Chemie*, t. 224, p. 156 à 178.



dissout l'acide phénylphosphorique dans l'acide azotique fumant, on verse la solution dans l'eau et on évapore au bain-marie, avec addition d'alcool pour faciliter l'expulsion de l'acide azotique. L'acide nitré cristallise en aiguilles feutrées, solubles dans l'eau chaude, fusibles à 112°. Il est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Saponifié, il fournit du *paranitrophénol*. Par une nitration plus avancée, on obtient de l'acide picrique, soit qu'il y ait eu saponification préalable, soit qu'il se soit formé de l'éther trinitré instable.

*Acide dinitrophényle-phosphorique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^4\text{AzO}^2)^2\text{OH}$ . — On l'obtient comme l'acide précédent, en nitrant l'acide diphenylphosphorique. Il cristallise dans l'alcool en faisceaux d'aiguilles qui fondent à 133°,5. Il est facilement décomposé par l'acide azotique.

*Phosphate trinitrophénylique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^4\text{AzO}^2)^3$ . — Il est tout à fait insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique qui l'abandonne en prismes obliques. Saponifié, il fournit le *p.-nitrophénol* pur, fusible à 114°, qu'on peut ainsi préparer facilement. L'alcool le décompose par une ébullition prolongée suivant l'équation



Le dinitrophényle-phosphate d'éthyle ainsi produit cristallise en aiguilles blanches et fond à 135°.

**SYNTHÈSE DES PHOSPHATES PHÉNYLIQUES NITRÉS.** — L'oxychlorure de phosphore n'agit pas nettement sur le *p.-nitrophénol*, mais bien sur son composé potassique. Le produit de la réaction est toujours le phosphate tri-mononitrophénylique, même lorsque  $\text{POCl}^3$  est en excès. L'ortho-nitrophénate de potassium ne fournit pas de phosphate de phényle nitré. On n'a de même pas pu obtenir d'éther phosphorique de l'acide picrique.

**PHOSPHATES PARACRÉSOLIQUES.** — On obtient le *chlorure mono-p.-crésylphosphorique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^4.\text{CH}^3)\text{Cl}^2$  en chauffant dans un appareil à reflux le paracrésol avec 1 molécule  $\text{POCl}^3$ . C'est un liquide limpide distillant à 255° (pression de 735<sup>mm</sup>) et ne se solidifiant pas à — 79°. Il est énergiquement attaqué par l'eau à une douce température, en produisant l'*acide p.-crésylphosphorique*  $\text{PO}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3)(\text{OH})^2$  dont la solution, concentrée au bain-marie et refroidie par un mélange réfrigérant se prend en une masse cristalline. Après plusieurs cristallisations dans le chloroforme cet

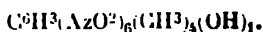
acide se présente en lamelles grasses au toucher, fusibles à 116°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine et dans le chloroforme.

L'auteur n'a pas pu obtenir le phosphate di-*para*-crésylique. Le phosphate tri-*crésylique*  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^4.\text{CH}_3)^3$  qui se forme très nettement par l'action de 1 molécule de  $\text{POCl}_3$  sur 3 molécules de *para*-crésol, est un corps fusible à 76°, distillable dans le vido et cristallisant dans l'alcool en lamelles blanches.

En traitant l'acide mono-*p.*-crésylphosphorique par l'acide azotique concentré, on obtient non son dérivé nitré, mais du nitro-*p.*-crésol fusible à 33°, et du dinitrocrésol fusible à 83°,5. Des essais faits pour obtenir synthétiquement des dérivés nitrés des phosphates *para* crésyliques sont également restés infructueux.

*Phosphate ortho-tri-*crésylique**  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^4.\text{CH}_3)^3$ . — Cet éther prend naissance par l'action de 1 molécule  $\text{POCl}_3$  sur 3 molécules d'*o*-crésol (dérivé de l'orthotoluidine) en ayant soin de ne pas trop élever la température. C'est une huile jaunâtre soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

La nitration en sépare l'*o.*-nitro-*o.*-crésol fusible à 70°.



Il est probable que la saponification qui s'est produite n'a eu lieu qu'après la nitration. Si elle avait eu lieu en premier lieu, on aurait dû obtenir en même temps le dinitro-*o.*-crésol de MM. Noeltling et Salis qui prend naissance, en même temps que le dérivé mononitré ci-dessus, par la nitration directe de l'orthocrésol.

L'auteur n'a pas pu obtenir non plus le phosphate *o*-crésylique nitré en traitant l'*o.*-crésol-*o.*-nitré par  $\text{POCl}_3$ . Il résulte de ces faits que la position *ortho* (à l'égard de OH) du groupe  $\text{AzO}^2$  enlève aux phénols la faculté de produire des éthers, ce que ne fait pas le même groupe lorsqu'il occupe la position *para*.

ED. W.

**Action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique sur la lupinine : par M. G. BAUMERT (1).**

La lupinine qui, comme l'ont montré les recherches de l'auteur (t. 37, p. 87), a pour composition  $\text{C}^{21}\text{H}^{40}\text{Az}^2\text{O}^3$ , paraît renfermer 2 groupes alcooliques OH. C'est ce qu'il démontre actuellement par l'action du chlorure d'acétyle. Le produit de la réaction, évaporé au bain-marie, traité par la soude et épuisé par l'éther,

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 220, p. 313 à 321.

donne après évaporation de celui-ci une huile très basique, mélange de lupinine et de son dérivé acétylé. En traitant ce mélange par l'eau froide on dissout la lupinine tandis que le dérivé acétylé reste insoluble. Dissous dans un peu de HCl étendu et additionné de chlorure de platine il donne un précipité grenu, formé de petites tables rhombiques, peu soluble dans l'eau froide et décomposable par l'eau chaude en chloroplatinate de lupinine et acide acétique. Sa composition est celle du *chloroplatinate de diacétyle-lupinine*  $C^{24}H^{38}(C^2H^3O)^2Az^2O^2.2HCl.PtCl^4$ . La distillation de ce sel avec l'eau fournit une quantité d'acide acétique qui confirme cette formule.

ED. W.

**Sur l'alcaloïde liquide du lupin : par M. G. BAUMERT (1).**

D'après M. Siewert, le lupin renferme des alcaloïdes, l'un cristallisable, qui distille au-dessous de  $264^{\circ}$ , l'autre liquide ne passant que vers  $320^{\circ}$ . M. A. Beyer sépare ces alcaloïdes par le chlorure de platine; le chloroplatinate du principe cristallisable (lupinine) est soluble dans l'eau; l'autre se précipite. M. Siewert pense que le produit liquide est un mélange de plusieurs bases ( $C^7H^{15}AzO$  et  $C^8H^{17}AzO$ ). Répétant le moyen de séparation de M. Beyer, l'auteur a obtenu une série de précipités fractionnés; tous ces précipités étaient identiques les uns aux autres et avaient pour composition  $C^{16}H^{32}Az^2PtCl^6 + 2H^2O$ ; l'auteur désigne l'alcaloïde de ce sel sous le nom *delupinidine*. Ce sel est anhydre à  $135^{\circ}$ . Les analyses de M. Siewert pour le sel hydraté et pour le sel anhydre avaient conduit à des résultats numériques conformes à ceux de l'auteur; seulement M. Siewert interprétait autrement les résultats en admettant que le sel hydraté renferme une base contenant les éléments de l'eau dans sa molécule et non dans l'eau de cristallisation. La formule  $C^8H^{15}Az$  peut être rapprochée de  $C^8H^{17}AzO$ , formule admise par M. Siewert; quant à une base en  $C^7$  l'auteur n'en admet pas l'existence.

Le chlorhydrate de lupinidine est cristallisable, mais très déliquescent. L'auteur a obtenu le sulfate acide  $C^8H^{15}Az.SO^4H^2$  déposé de l'alcool sous forme d'une poudre cristalline, ainsi que l'iodhydrate cristallisé  $C^8H^{15}Az.HI$ .

ED. W.

**Sur la quinine et l'homoquinine; par M. O. MESSE (2).**

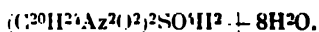
L'auteur confirme la présence qu'il a signalée autrefois (t. 10,

(1) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 224, p. 321 à 330.

(2) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 225, p. 95 à 108.

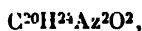
p. 373) de la quinine dans le faux quinquina désigné sous le nom de *Quina cuprea* (*Remijia pedunculata*). La cinchonidine fait constamment défaut dans cette écorce qui par contre renferme l'alcaloïde désigné sous le nom d'*homoquinine*.

L'absence de cinchonidine permet d'obtenir un sulfate de quinine très pur. Ce sel, non effleuri, renferme



L'homoquinine qui accompagne la quinine est beaucoup moins soluble dans l'éther que cette dernière, ce qui permet d'effectuer facilement sa séparation par plusieurs précipitations de ces alcaloïdes par l'ammoniaque et leur traitement par l'éther. L'homoquinine cristallise dans l'éther aqueux en aiguilles concentriques ou en lamelles rhombiques contenant 2 à 2 1/2 H<sup>2</sup>O de cristallisation; les cristaux compacts retiennent toujours 2H<sup>2</sup>O en s'effleurissant à l'air.

L'auteur avait assigné à cette base la formule  $\text{C}^{19}\text{H}^{23}\text{Az}^2\text{O}^2$  (t. 36, p. 578); il admet maintenant qu'elle renferme



ce qui en fait non un homologue mais un isomère de la quinine.

Les sels d'homoquinine diffèrent des sels de quinine par leur forme et par leurs solubilités. Le *chlorhydrate neutre* est amorphe et se dissout facilement dans l'eau. Le *chlorhydrate acide*, assez peu soluble dans HCl, cristallise en prismes durs. Le *chloroplatinate* et le *sulfate neutre* ont déjà été décrits. Ce dernier sel se dissout dans 30 parties d'eau bouillante ainsi que dans l'alcool bouillant. Son pouvoir rotatoire est exactement celui du sulfate de quinine.

Le *tartrate neutre*  $(\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^2)_2\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$  se précipite en aiguilles délicates blanches peu solubles dans l'eau bouillante et très peu dans l'eau froide.

Lorsqu'on précipite l'homoquinine de ses sels, non par l'ammoniaque, mais par la soude, elle se transforme partiellement en quinine, et cette transformation est activée par la chaleur (1). La transformation inverse n'a pas pu être effectuée, et l'on peut envi-

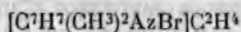
(1) D'après MM. B.-H. Paul et A.-J. Cownley (*Pharm. Journ.* 1884, p. 221) cette transformation de l'homoquinine est toujours incomplète et laisse un alcaloïde (*cupréine*) cristallisable dans l'éther en lames rhombiques. Ces chimistes ne regardent donc pas l'homoquinine comme une modification de la quinine.

## CHIMIE ORGANIQUE.

sager l'homoquinine comme caractéristique de l'*é cuprea*; malgré son analogie avec la quinine ( jamais dans les quinquinas vrais.

**Action de la diméthylparatoluidine et de la diméthyl le bromure d'éthylène; par MM. H. HUEBNER, A. W. ATHENSTAEDT (1).**

En réagissant sur la diméthylparatoluidine, le bromure d'ène donne naissance au bromure d'une base ammoniée,



et à une petite quantité d'une amine tertiaire  $[C^7H^7(CH^3)_3A$

Pour obtenir la diméthyl-para-toluidine, on a transformé la p-toluidine en iodométhylate de diméthyltoluidine, en épuisant l'action de l'iodure de méthyle. On a converti cet iodométhylate hydrate de triméthylcrésylammonium par l'action de l'hydrate plomb, puis on a distillé cet hydrate d'ammonium.

Cette diméthylparatoluidine, qui bout à 207°,5, a été chauffée à 100-110°, en tubes scellés, avec du bromure d'éthylène. Le produit de la réaction est traité par l'eau; on chasse par ébullition le bromure d'éthylène et la diméthylparatoluidine produite, l'éthylène-méthylcrésylamine reste insoluble et se concrète par le refroidissement, tandis qu'une autre partie cristallise en petites aiguilles; l'addition d'ammoniaque en achève la séparation. Quant au bromure d'éthylène-dicrésyle-diméthylammonium, il reste en dissolution. Cette solution, débarrassée de l'ammoniaque ajoutée, étant traitée par le carbonate d'argent, fournit le carbonate de la base ammoniée: ce sel a servi à en obtenir les autres combinaisons.

Les sels simples de cette base cristallisent difficilement à cause de leur grande solubilité; le picrate fait exception. Par contre elle donne des sels doubles bien cristallisés.

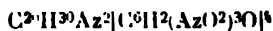
Le chloromercurate  $[(C^6H^4.CH^3)(CH^3)_2AzCl]^2C^2H^4.2HgCl^2$  cristallise en longues aiguilles incolores fusibles à 159-162° (à 130-135° quand elles sont humides). Le chloroplatinate



forme des aiguilles d'un rouge orangé foncé qui se décomposent à 150°. Le chlorostannate  $C^{20}H^{30}Az^2Cl^2.SnCl^4$ , est obtenu en faisant bouillir avec HCl le précipité produit par le chlorure stanneux;

(1) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 224, p. 331 à 335.

il cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes. Ce sel se décompose peu au-dessus de 100°. Le *picrate*



se précipite en petites aiguilles jaunes, fusibles à 195-197°.

L'amine tertiaire signalée plus haut, qui est l'*éthylène-diméthylcrésylamine* ou *diméthyle-diparacrésyléthylènediamine*, formée en même temps que le bromure d'ammonium se produit lorsqu'on chauffe à 100° la solution du carbonate d'ammonium ci-dessus. Elle se sépare sous forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement. Elle est peu soluble dans l'alcool, dans la benzine et se sépare de ce dissolvant en grandes tables ou en prismes incolores très réfringents. Elle est aussi peu soluble dans l'eau bouillante. Elle fond entre 79°,5 et 80°,5. Ses sels se dissocient très facilement. Le *chlorhydrate* extrêmement soluble se dépose d'une solution acide en cristaux asbestoïdes. L'*iodhydrate*, très instable est en tables rhombiques. Le *chromate* est un précipité qui brunit rapidement. L'*oxalate* forme de courtes aiguilles. Le *chloromercurate*  $[C^6H^3(CH^3)(CH^3AzHCl)^2C^2H^3.HgCl^2]$  cristallise en aiguilles fusibles à 190°, en se décomposant. Le *chloroplatinate*

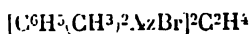


est une poudre orangée presque insoluble dans l'eau.

La base libre fixe 1 molécule d'iodure de méthyle en donnant l'*iodométhylate*  $C^{18}H^{21}Az^2.CH^3I$  qui cristallise dans l'eau en aiguilles nacrées; celles-ci se colorent rapidement et se décomposent à 100°. A cet iodométhylate correspond un carbonate cristallisable et un sulfate très soluble.

Soumise à la distillation sèche, l'éthylène-di-méthylcrésylamine fournit de la diméthyltoluidine qui distille et de la *tricrésyle-triéthylène-triamine*  $(CH^3.C^6H^4AzC^2H^5)^3$  qui reste dans la cornue avec une partie de la base non décomposée. La triamine est peu soluble dans la benzine, ce qui permet de l'isoler. Elle fond à 186-187°.

BROMURE D'ÉTHYLÈNE ET DIMÉTHYLANILINE. — La réaction s'effectue au bain-marie et donne naissance à un liquide bleu baignant des cristaux qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Ces cristaux constituent le *bromure d'éthylène-diphényldiammonium*



## CHIMIE ORGANIQUE.

résultant de l'union de 2 molécules de diméthylaniline avec une molécule de bromure d'éthylène. Il cristallise en paillettes ou en aiguilles déliées. Il est très soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Il se volatilise et le produit correspondant s'obtient sous forme d'une huile colorée soluble et attirant l'acide carbonique de l'air. Le *carbo* est une masse cristalline soluble; sa solution n'est pas décomposée à l'ébullition. Le *chlorure* cristallise dans l'alcool en prismes transparents. Le *chloroplatinate*  $C^{18}H^{26}Az^2Cl^2.PtCl^4$  est un précipité cristallin jaune peu soluble dans l'eau et s'en dépose en cristaux rouge brun. Le *chloromercure*  $2C^{18}H^{26}Az^2Cl^2.HgCl^2$  est un précipité cristallin se séparant de sa solution aqueuse bouillante en grandes aiguilles incolores. Ce sel fond à 175° en brunissant. L'*iodure*  $C^{18}H^{26}Az^2I^2$  cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Il cristallise sans altération d'une solution bouillante de potasse. L'*anhydrochromate*  $C^{18}H^{26}Az^2.Cr^2O^7$  cristallise dans l'eau bouillante en faisceaux d'aiguilles d'un rouge brique. Il fond en capsules capillaires à 190° et se décompose à 192°.

Le *picrate* se présente en un amas d'aiguilles jaunes non solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau froide et fond à décomposition à 124°.

Outre le bromure de cette base ammoniée, dans la réaction du bromure d'éthylène sur la diméthylaniline on n'a observé que la formation du tétraméthyle-diamido-diphényle-éthane  $C^{18}H^{24}Az^4$  de M. Schoop (t. 36, p. 380).

ED. W.

### Action du chlorure ferrique sur l'ortho-phénylène-diamine; par M. Fr. WIESINGER (1).

Lorsqu'on ajoute du chlorure ferrique à une solution un peu concentrée de chlorhydrate d'ortho-phénylène-diamine, il se dépose des aiguilles d'un rouge rubis, déjà signalées par M. Griess. C'est le chlorhydrate d'une base formée d'après la réaction :



La base libre  $C^{24}H^{16}Az^6O$  est un précipité cristallin jaune d'ocre, très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool qui la décomposent en partie. Le chlorhydrate cristallise avec  $5H^2O$  qu'il perd à 100° en

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 224, p. 353.

devenant presque noir. Il perd  $4H^2O$  sur l'acide sulfurique et devient brun. Ce sel est assez altérable. Le *sulfate*



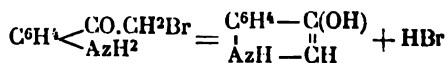
est plus stable et cristallise en aiguilles ressemblant à l'anhydride chromique. L'*azotate* est très altérable. ED. W.

**Préparation du bornéol à l'aide du camphre ;**  
par M. H. IMMENDORFF (1).

MM. Jackson et Mencke ont annoncé (2) avoir transformé le camphre en bornéol en traitant sa solution alcoolique par le sodium. MM. Kachler et Spitzer ne regardent pas cette réaction comme pratique ; l'auteur est pourtant arrivé à l'utiliser pour la préparation du bornéol. Il suffit pour cela d'augmenter la proportion du sodium. L'auteur fait agir sur le camphre, dissous dans l'alcool absolu, son poids de sodium (c'est-à-dire 3 1/2 fois la quantité théorique) ; quand tout le sodium est dissous, on distille l'alcool, on reprend le résidu par l'eau et on fait cristalliser le bornéol dans l'éther de pétrole. Le bornéol ainsi obtenu est exempt de camphre et fond à 199-200°. Le rendement est presque théorique. ED. W.

**Sur la formation de l'indigo par l'o.-amido-acétophénone ;**  
par MM. Ad. BAEYER et Fr. BLOEM (3).

Lors de leur travail sur l'o.-amidacétophénone (t. 39, p. 340), les auteurs avaient observé la formation de l'indigo à l'aide du dérivé bromé de cette acétone dans la chaîne latérale. Un peu plus tard M. Gevekoht a obtenu le même corps en réduisant l'o.-nitracétophénone bromée. La formation de l'indigo dans ces circonstances repose sur la production intermédiaire d'*indoxyle*



L'o.-amidacétophénone ou méthylamidobenzoyl a été préparée en partant de l'ortho-nitrophénylacétylène, converti en o.-amidophénylacétylène par la poudre de zinc et l'ammoniaque. La transformation de ce dérivé o.-amidé en o.-amidacétophénone a eu lieu suivant la marche déjà indiquée dans le premier mémoire des auteurs qui ont en outre décrit l'acétylamidacétophénone.

(1) *Deutscho chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1036.

(2) *Amer. chem. Journ.*, 1883, p. 270.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft* t. 17, p. 963.



## CHIMIE ORGANIQUE.

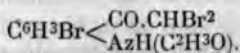
### Action du brome sur l'acétylamidacétophénone.

La substitution a lieu dans le noyau benzique ou dans la chaîne latérale. Le premier cas se produit lorsqu'on opère en solution aqueuse ou acétique ; le second, quand on fait agir le brome à sec ou en présence de l'acide sulfurique concentré.

*Esobromacétyle-o.-amidacétophénone*  $C_6H^3Br < \begin{matrix} C \\ A \end{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ H(CO, \end{matrix}$

On ajoute la quantité nécessaire de brome à la solution aqueuse du dérivé acétylé, on précipite par l'eau et on purifie dans l'alcool. Le dérivé bromé se présente en cristaux blancs, très incolores, fusibles à 160°. Oxydé par le permanganate, fournit la monobromisatine.

*ω-Dibromo-m.-bromo-o.-acétylamidacétophénone* (2). — La bromuration a lieu dans le noyau et dans la chaîne latérale simultanément lorsqu'on opère sur une solution chloroformique ou carbonique ou sulfurique ou que l'on fait agir la vapeur de brome sur l'acétylamidacétophénone, c'est dans ce dernier cas que la bromuration de la chaîne latérale se produit. Le produit final est le dérivé tribromé ci-dessous :



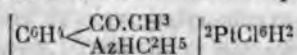
Pour l'obtenir on expose l'acétylamido-acétophénone additionnée d'un peu d'iode, aux vapeurs du brome durant 5 jours. Le produit, après s'être liquéfié, se prend de nouveau en une masse cristalline, qu'on traite par l'acide sulfureux pour le priver du brome libre. Le produit, peu soluble dans l'alcool, est précipité par ce liquide de sa solution chloroformique en grains cristallins jaunâtres qui fondent vers 185° en se décomposant. L'oxydation convertit ce corps en bromisatine.

*ω.-Dibromo-m.-bromo-o.-amidacétophénone.* — On fait bouillir le dérivé acétylé précédent avec 4 parties d'acide bromhydrique, bouillant à 125°, additionné de 4 parties d'eau et de 8 parties d'alcool. Le dérivé tribromé saponifié cristallise par le refroidissement.

(1) Dans un essai de nomenclature des dérivés de la série aromatique (*Berichte*, t. 17, p. 960), M. Baeyer propose de désigner par le préfixe *eso* ou *es* les substitutions effectuées dans le noyau principal et par *exo* ou *ex*, celles qui partent de la chaîne latérale.

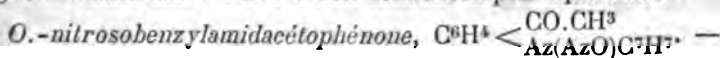
(2) M. Baeyer désigne par la lettre *oméga* les derniers atomes de la chaîne latérale ; ainsi l'*ω*-chlorotoluène représente le chlorure de benzyle, *ω*-dichlorotoluène, le chlorure de benzylène, *ω*,*ω*-trichloromésitylène, le mésitylène chloré dans les trois groupes  $CH^3$ , etc.

mure d'éthyle. On distille ensuite le bromure d'éthyle on dissout le produit dans l'eau et on le distille dans de vapeur, après l'avoir additionné de soude. L'éthylphénone passe sous forme huileuse ; comme elle est soluble dans l'eau, il faut épuiser la partie aqueuse distillée par l'éther. Pour la purifier on traite sa solution dans l'acide sulfurique étendu par le nitrite de soude ; il se dépose une huile qui constitue le dérivé nitrosé. On régénère l'éthylamidacétophénone en traitant ce dernier par le chlorure stanneux. C'est une huile douée d'odeur caractéristique. Elle donne un *chloroplatinate*



Le dérivé acétylé est incristallisable. Sa bromuration donne un produit qui ne fournit pas d'indigo.

*O.-benzylamidacétophénone.* — On chauffe à 100°, 2 parties d'amidacétophénone avec 1 partie de chlorure de benzyle ; on dissout la masse cristalline produite dans HCl concentré, on précipite la solution par l'eau, puis l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool et enfin dans un mélange de ligroïne et d'éther. Grands prismes jaunâtres, fusibles à 79-81°, soluble dans le chloroforme, la benzine, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la ligroïne. Base faible dont les sels sont décomposés par l'acide.



On dissout le composé précédent dans l'acide sulfurique, on y ajoute de l'eau jusqu'à production d'un trouble puis, après refroidissement, on traite le mélange par  $\text{AzO}^2\text{Na}$ . Le dérivé nitrosé se sépare sous forme d'une huile qui cristallise. On le purifie en le dissolvant dans l'éther, décolorant par le noir animal et abandonnant à l'évaporation la solution étherée additionnée de ligroïne. Longues aiguilles incolores, fusibles à 54-55°.

Lorsqu'on traite le dérivé nitrosé par  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , on obtient un mélange de matières colorantes, formé sans doute d'indigo et de benzy lindigo.

ED. W.

#### Sur l'acide o.-oxyphénylacétique et ses dérivés ;

par MM. Ad. BAEYER et Paul FRITSCH (1).

Pour obtenir cet acide, les auteurs ont réduit d'abord, par l'amalgame de sodium, puis par  $\text{IH}$ , l'acide o.-oxyphénylglyoxylique, préparé lui-même à l'aide du dérivé diazoïque de l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 973.

isatique. La première réduction conduit à l'acide oxyphénylglycolique ; la seconde, à l'acide oxyphénylacétique, obtenu tout récemment par M. Salkowski en suivant une autre voie.

*Acide o.-oxyphénylglyoxylique.* — On verse lentement dans de l'acide sulfurique étendu et maintenu à 0° une solution d'isatin dans la soude, additionnée de nitrite de sodium. On porte alors la solution du dérivé diazoïque à 60°, ce qui détermine un dégagement d'azote, puis on épuise la solution par l'éther. L'évaporation de la solution étherée laisse une huile épaisse, qui quelquefois cristallise à la longue. Purifié par cristallisation dans la ligroïne, l'acide o.-oxyphénylglyoxylique cristallise en aiguilles concentriques, qui fondent à 43-44°. Le caractère acétonique de cet acide  $C^6H^4(OH).CO.CO^2H$  a été établi par sa combinaison avec la phénylhydrazine, combinaison qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes.

*Acide o.-oxyformobenzoylique ou oxyphénylglycolique*



On l'obtient en traitant la solution aqueuse de l'acide précédent par l'amalgame de sodium, puis épuisant par l'éther. On n'a pu l'obtenir cristallisé et les auteurs n'en ont pas poursuivi l'étude. Cet acide est sans doute identique avec l'acide salicylo-glycolique de M. Plüschl (t. 30, p. 679).

*Acide o.-oxyphénylacétique*  $C^6H^4(OH).CH^2.CO^2H$ . — On chauffe l'acide oxyphénylglycolique avec de l'acide iodhydrique concentré ; on traite le produit par l'eau et par l'acide sulfureux, puis on l'épuise par l'éther. Pour purifier l'acide abandonné par la solution étherée on le transforme dans son anhydride lactonique, on dissout celui-ci dans un alcali et on épuise de nouveau par l'éther la solution acidulée. Cet acide cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 137°. Il est assez soluble dans l'eau et sa solution est colorée en violet par le chlorure ferrique.

L'anhydride oxyphénylacétique se forme par la distillation sèche de l'acide, à 236-238°. Il cristallise dans le récipient. Il cristallise dans l'eau bouillante en grandes tables rhombiques qui fondent à 49°. Une ébullition prolongée avec l'eau régénère l'acide.

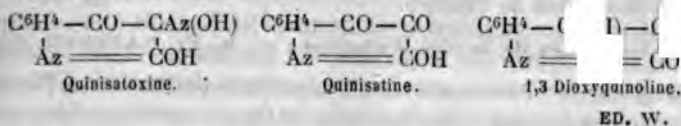
Cette lactone offre avec l'oxindol la relation exprimée par les formules :



ED. W.

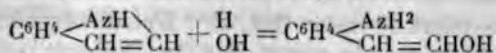
Sur la quinisatine ; par MM. Ad. BAAYER et B. H.

*Quinisatoxine.* — L'hydroxylamine transforme la matière colorante bleue, mais le chlorhydrate d'hydroxylamine fournit aisément la quinisatoxine. On chauffe les dérivés dans le bain-marie avec 100 parties d'alcool, puis on évapore jusqu'à sécher. On obtient des cristaux orangés qui possèdent les caractères du corps que les auteurs ont décrit sous le nom de *nitroso-γ-oxy-carbostyryle*. Ce corps présente avec la quinisatine et la dioxyquinoline 1,3 les mêmes relations qu'il a avec l'isatine et l'oxindol :



Sur l'indol ; par M. A. LIPP (2).

Si l'on envisage avec M. Baeyer, l'indol comme un ortho-imidé de la benzine, on peut le considérer comme le dérivé de l'alcool o.-amido-phényle-vinyle :



Mais les difficultés inhérentes à la préparation de cet alcool et de ses dérivés ne permet pas de vérifier ce point de vue. Par contre on arrive à constater une relation du même ordre en parlant de l'o.-nitrochlorostyrol  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)-\text{CH}=\text{CHCl}$  et à démontrer ainsi la présence du groupe AzH dans l'indol.

L'o.-nitrochlorostyrol s'obtient en même temps que l'acide nitrophénylchlorolactique lorsqu'on traite l'o.-nitrocinnamate de sodium par l'acide hypochloreux. On lave le produit au carbonate sodique et on le fait cristalliser dans l'alcool. L'o.-nitrochlorostyrol cristallise en aiguilles ou en prismes jaunâtres fusibles à 58-59° et se décomposant à une température plus élevée. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

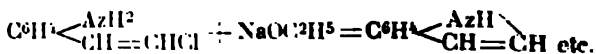
On obtient le chlorhydrate d'o.-amidochlorostyrol en réduisant le dérivé nitrochloré par HCl et l'étain, précipitant l'étain par HCl et concentrant. Ce sel cristallise en aiguilles brillantes, solubles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 985.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1057.

dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique. L'*amide-chlorostyrol* libre  $C^6H^4(AzH^2)-CH=CHCl$  cristallise en prismes solubles dans l'éther et dans l'alcool, un peu dans l'eau bouillante. Son odeur est caractéristique et non désagréable.

Lorsqu'on chauffe ce corps avec de l'alcool sodé, à 160-170° en tubes scellés, il se sépare du chlorure de sodium et il se produit de l'*indol*, reconnaissable à son odeur,



que l'auteur a isolé et auquel il a reconnu tous les caractères de l'indol provenant de l'indigo.

ED. W.

**Sur les acides de la cire d'abeilles ; par M. Fr. NAFZGER (1).**

La cire a été épuisée par l'alcool bouillant de manière à priver complètement la myricine insoluble de l'acide cérotique libre qui l'accompagne. Celui-ci entraînant un peu de myricine, on l'a traité par la soude alcoolique de manière à saponifier cette dernière ; on a ensuite épuisé le savon sec par l'éther de pétrole bouillant. L'acide cérotique brut, remis en liberté, fondait à 76°, on l'a soumis à une série de cristallisations dans l'alcool jusqu'à ce qu'il offrit le point de fusion fixe, 78°. L'acide cérotique ne pouvant être distillé, on a eu recours, pour en achever la purification à la préparation de son éther méthylique.

Le *cérotate de méthyle*, obtenu en saturant la solution méthylique chaude de l'acide par HCl, cristallise dans l'alcool méthylique en lamelles nacrées, fusibles à 60°, d'aspect cireux, distillant sans décomposition dans le vide. Le *cérotate d'éthyle* ressemble au précédent et fond à 59-60° ; il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine et distille sans altération dans le vide. Distillé sous la pression ordinaire, il donne de l'éthylène et de l'acide cérotique dont une partie se décompose (en donnant CO<sup>2</sup>, une acétone et une paraffine). L'acide cérotique ainsi régénéré, ou celui qui résulte de la saponification de ces éthers, fond à 78°.

Le *sel de sodium* cristallise de sa solution alcoolique bouillante en cristaux microscopiques formant une masse gélatineuse ; il se dessèche en une poudre ténue blanche. Le sel de cuivre est une poudre d'un bleu vert, fusible au delà de 110°, soluble dans la benzine, insoluble dans l'alcool. Il en est de même du *sel de*

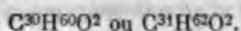
(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 224, p. 225 à 258.

## CHIMIE ORGANIQUE.

*plomb* qui cristallise dans la benzine en aiguilles qui fondent à 112°,5-113°,5. Le *sel de potassium* est soluble en l'alcool bouillant et dans l'eau. Le *sel de magnésium*, obtenu en précipitant la solution alcoolique de l'acide par une solution alcoolique d'acétate de magnésium, est une poudre grise, blanche, fusible entre 140 et 145° insoluble dans l'eau et de l'alcool, un peu soluble dans la benzine.

L'auteur s'est servi de ce sel de magnésium pour séparer l'acide cérotique des acides qui pouvaient l'accompagner en soumettant l'acide brut à des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésium.

Il a isolé ainsi, dans les premières fractions un acide fusible 89-90°, déjà signalé par M. Schalfjew (t. 26, p. 450 et t. 27, p. 372); cet acide possède, non la composition  $C^{34}H^{68}O^2$  que lui assignée ce chimiste, mais celle de l'acide mélissique



Les eaux-mères alcooliques de l'acide cérotique donnent par la distillation une masse molle, jaune, fusible. Ce corps renferme un mélange d'acides ayant une forte odeur de cire et appartenant à la série oléique. Ces acides ne peuvent être isolés, mais leurs sels de plomb sont solubles dans l'éther sec et les sels barytiques sont solubles dans l'alcool absolu.

Quant à la composition de l'acide cérotique, l'auteur confirme par l'analyse de l'acide et de ses sels, la formule  $C^{27}H^{54}O^2$  que lui a attribué Brodie.

L'examen de la myricine, partie insoluble de la cire, a montré que cet éther ne renferme pas d'autre acide que l'acide palmitique, accompagné d'un ou plusieurs acides oléiques odorants.

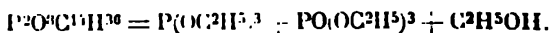
ED. W.

### Sur un nouvel éther phosphorique; par M. A. GEUTHER (1).

Dans la préparation du phosphite d'éthyle par l'action de  $PCl^3$  sur l'éthylate de sodium, on n'obtient jamais la quantité théorique de cet éther. En recherchant la cause de ce fait et en employant l'éthylate de sodium en excès, ce rendement s'est encore abaissé. Mais en même temps il se forme un composé bouillant à 150-160° et renfermant  $PO^4C^7H^{18}$  ou  $P^2O^8C^{14}H^{36}$ . Pour préparer ce nouvel éther, on arrose d'éther absolu l'éthylate de sodium

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 224, p. 274 à 282.

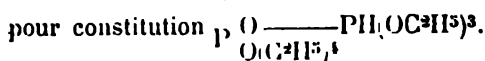
séché à 180° et on y ajoute le trichlorure de phosphore étendu d'éther. On chauffe au bain-marie, puis on distille dans un courant d'hydrogène en remplaçant le bain-marie par un bain d'huile qu'on chauffe jusqu'à 220°. Les produits de la réaction sont de l'éthylène, de l'alcool, du phosphite d'éthyle et le nouvel éther, qui distille à 157°,5. C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée particulière ayant pour densité 0,960 à 14°. Il se décompose en partie par la distillation suivant l'équation



Sa formation s'explique par l'action d'un excès d'éthylate de sodium sur le phosphite d'éthyle :



On peut constater en effet la production d'une phosphine. Cet éther, qui représente une combinaison de *phosphate d'éthyle*, de *phosphite d'éthyle* et d'alcool peut aussi être envisagé comme dérivant seulement du phosphore pentatomique ; il aurait alors



ED. W.

**Recherches sur les dérivés naphthaliques.  $\beta$ -Naphtoquinone :**  
par M. Ch. E. GROVES (1).

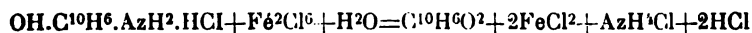
D'après l'auteur, le procédé de M. Liebermann (t. 37, p. 330) pour préparer la  $\beta$  naphtoquinone par l'orange de  $\beta$  naphtol est peu avantageux ; après en avoir signalé les inconvénients, il expose la méthode qu'il a déjà recommandée avec Stenhouse et qui consiste à oxyder l'amidonaphtol provenant de la réduction du nitrosonaphtol  $\beta$  (t. 30, p. 221.) Il prépare aujourd'hui ce dernier en dissolvant 4 parties de  $\beta$  naphtol dans 3 parties de soude (fournie par une liqueur normale et 8 parties d'eau). Quand le naphtol est dissous on verse la solution dans une solution de 3 parties de nitrite de sodium dans 300 parties d'eau froide, puis on verse le tout, en agitant, dans 5 parties d'acide sulfurique étendu de 2,000 parties d'eau. On agite le mélange, coloré en jaune orange, jusqu'à ce que l'écume produite à la surface disparaisse. On redissout le nitrosonaphtol, recueilli et lavé, dans 4 parties de soude (dissolution normale) étendue de 140 parties d'eau, puis on ajoute à la solution filtrée 16 parties de soude : le composé sodique du nitrosonaphtol se précipite alors sous

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 291 et 301.

forme d'une poudre cristalline verte, très peu soluble. Le nitrosonaphtol, remis en liberté par HCl est ensuite purifié suivant la marche précédemment indiquée.

Pour transformer le  $\beta$  nitrosonaphtol en amidonaphtol, l'auteur réduit le dérivé sodique par le sulfure ammonique ou le sulfure de sodium, en le délayant dans 8 parties d'eau additionnée d'ammoniaque ou de soude, saturant par  $H^2S$  et chauffant alors à  $100^\circ$ . L'amidonaphtol, insoluble dans le sulfhydrate de sodium, se dépose en lames brillantes (on peut réduire de même l'orangé de  $\beta$ -naphtol). Si l'on veut préparer une grande quantité de chlorhydrate d'amido-naphtol, il est préférable de réduire le nitroso-naphtol par le chlorure stanneux. Pour cela on délaye le dérivé nitroso-sodique provenant de 4 parties de  $\beta$ -naphtol dans 80 parties d'eau et on le verse lentement dans un mélange de 15 parties d'acide chlorhydrique de 1,16 de densité et de 14 parties d'une solution de chlorure stanneux (à 40 grammes Sn par 100 centimètres cubes). Avec ces proportions on obtient le chlorhydrate d'amido-naphtol sans production de sel stanneux double. Pour les détails minutieux de cette opération, voir le mémoire original. Comme ce corps s'oxyde à l'air, il faut le conserver dans une solution d'acide sulfureux.

*$\beta$ -naphthoquinone.* — L'auteur oxydait précédemment l'amidonaphtol par l'acide chromique; le produit étant souillé par des matières brunes, il préfère opérer cette oxydation par le chlorure ferrique. On dissout le chlorhydrate d'amidonaphtol dans 40 parties d'eau bouillante, additionnée de 2 parties d'une solution d'acide sulfureux et on verse la solution dans 12 à 14 parties d'une solution de chlorure ferrique (à  $10gr Fe^2O^3$  par  $100cc.$ ) La  $\beta$  naphthoquinone se dépose presque immédiatement en aiguilles microscopiques orangées :



L'auteur a étudié aussi l'amido et la nitro  $\beta$  naphthohydroquinone qui prennent naissance par la réduction de la nitronaphthoquinone (t. 33, p. 314). En employant le chlorure stanneux comme réducteur, on obtient, en opérant à froid l'*hydroquinone nitrée*  $C^{10}H^5(AzO^2)(OH)^2$ ; en opérant à chaud, l'*amido-hydro-naphthoquinone*  $C^{10}H^5(AzH^2)(OH)^2$ .

La nitro  $\beta$  naphthohydroquinone est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, l'alcool, la benzine. Elle cris-



tallise dans l'acide acétique en longs prismes ; dans l'alcool, en lames rhomboïdales.

Elle régénère la nitroquinone par l'action de l'acide chromique ou de l'acide acétique dilué. Le chlorure ferrique agit sur sa solution alcoolique ou acétique en produisant la *nitronaphthoquinhydrone*, qui cristallise en petits prismes d'un vert bronzé, peu solubles dans l'éther, insolubles dans la benzine.

Le chlorhydrate d'amido-hydronaphthoquinone  $\beta$ , s'obtient en grands cristaux d'un jaune pâle, qui s'oxydent rapidement à l'air.

ED. W.

Sur les acides carbonés de bases pyridiques obtenus par synthèse ; par M. Rich. MICHAEL (1).

L'auteur a pris pour point de départ de son travail l'éther collidine-dicarbonique que M. Hantzsch a obtenu en traitant par un agent oxydant faible (l'acide azoteux) l'éther hydrocollidine-dicarbonique résultant de l'action de l'éther acétylacétique sur l'aldéhydammoniaque. La saponification de cet éther par la potasse alcoolique fournit l'acide correspondant  $C^3Az(CH^3)^3(CO^2H)^2$  qui, sous l'influence de la chaleur, perd  $CO^2$  et se transforme en acide collidine-monocarbonique  $C^3AzH(CH^3)^3CO^2H$ . L'action de  $MnO^4K$  sur ce dernier conduit, par oxydations successives des 3 groupes  $CH^3$  aux acides lutidine-dicarbonique, picoline-tricarbonique et pyridine-tétracarbonique.

Pour préparer l'acide monocarboné ci-dessus, l'auteur prépare d'abord l'éther acide  $C^3Az(CH^3)^3CO^2C^2H^5$ .  $CO^2H$  en traitant l'éther dicarboné par une quantité de potasse alcoolique suffisante pour ne saponifier qu'un des groupes  $CO^2C^2H^5$ . Cet éther acide se dédouble plus nettement que l'acide dicarboné lui-même ; chauffé, il fournit, avec dégagement de  $CO^2$ , l'éther  $C^3AzH(CH^3)^3CO^2C^2H^5$  que l'on saponifie ensuite.

L'éther acide collidine-dicarbonique cristallise dans l'alcool en aiguilles radiées, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'eau froide. Il cristallise dans l'eau en longs prismes clinorhombiques renfermant  $2H^2O$  qu'ils perdent à l'air. Les cristaux anhydres fondent à  $157^\circ$ . Chauffé avec de l'oxyde d'argent, il donne le sel d'argent acide  $C^{12}H^{14}AzO^4Ag.C^{12}H^{15}AzO^4 + H^2O$  soluble dans l'eau bouillante et cristallisable en petits prismes clinorhombiques.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 121 à 146.

Le *sel de zinc*  $(C^{12}H^{14}AzO^4)^2Zn + 5H^2O$  cristallise en prismes limpides et efflorescents. Le *sel de cadmium* est en prismes soyeux renfermant  $4 H^2O$ . Le *sel de cuivre* se dépose sous la forme d'une poudre cristalline anhydre, d'un bleu ind insoluble dans l'eau. Le *sel de calcium* (avec  $3H^2O$ ) est so et se dépose en croûtes cristallines; il n'est anhydre qu'à 180°. Le *sel de baryum*, peu soluble dans l'eau froide, insoluble de l'alcool, ressemble au sel de calcium et renferme aussi  $3H^2O$ . Le *sel de potassium* forme une masse radiée déliquescente.

Le *chlorhydrate* de cet éther acide  $C^{12}H^{15}AzO^4.HCl$  cristallise par l'évaporation de sa solution alcoolique en cubes transparents, fusibles à  $178^\circ$  en perdant  $HCl$ , très solubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* cristallise dans l'eau en grands prismes insolubles dans l'alcool, renfermant  $(C^{12}H^{15}O^4Az)^2PtCl^6H^2 + 2H^2O$ . Le sel anhydre fond à  $219^\circ$  en perdant  $HCl$ .

*Collidine-carbonate d'éthyle*  $C^3HAz(CH^3)^3CO^2C^2H^3$ . — C'est une huile incolore, à odeur faiblement aromatique distillant à  $255-256^\circ$ , de 1,0315 de densité, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il possède des caractères basiques et se dissout dans les acides; les alcalis le remettent en liberté. Le *chloroplatinate*  $(C^{11}H^{15}O^4Az)^2PtCl^6H^2$  est soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il cristallise en gros prismes orangés, fusibles à  $193^\circ$ .

Cet éther s'unit à froid à l'iodure de méthyle. L'*iodométhylate*  $C^{11}H^{15}O^4Az.CH^3I$ , très soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool étheré en aiguilles blanches, il fond à  $128^\circ$ .

L'*acide collidine-carbonique*  $C^3HAz(CH^3)^3CO^2H$ , obtenu en saponifiant l'éther par la potasse, puis saturant par  $HCl$ , est très soluble dans l'eau et cristallise, quand il est purifié, en prismes tétragonaux courts ou en cristaux d'apparence cubique, renfermant  $2H^2O$  qu'ils perdent au-dessous de  $100^\circ$ ; déshydratés, ils fondent à  $155^\circ$ .

Sa réaction acide est très faible. Le *sel de potassium* est déliquescent; il cristallise dans l'alcool en aiguilles concentriques. Le *sel de calcium*  $(C^9H^{10}O^3Az)^2Ca + H^2O$  est soluble et cristallise mal. Le *chlorhydrate*  $C^9H^{11}O^3Az.HCl$  cristallise difficilement en aiguilles groupées en mamelons; il est soluble dans l'eau, et dans l'alcool. Le *chloroplatinate*  $(C^9H^{11}O^3Az)^2PtCl^6H^2 + H^2O$  est peu soluble dans l'alcool et cristallise en tables orangées. Il fond à  $198^\circ$  avec effervescence.

tallise dans l'acide acétique en longs prismes ; dans l'alcool, en lames rhomboïdales.

Elle régénère la nitroquinone par l'action de l'acide chromique ou de l'acide acétique dilué. Le chlorure ferrique agit sur sa solution alcoolique ou acétique en produisant la *nitronaphthoquinhydrone*, qui cristallise en petits prismes d'un vert bronzé, peu solubles dans l'éther, insolubles dans la benzine.

Le chlorhydrate d'amido-hydronaphthoquinone  $\beta$ , s'obtient en grands cristaux d'un jaune pâle, qui s'oxydent rapidement à l'air.

ED. W.

**Sur les acides carbonés de bases pyridiques obtenus par synthèse;**  
par M. Rich. MICHAEL (1).

L'auteur a pris pour point de départ de son travail l'éther collidine-dicarbonique que M. Hantzsch a obtenu en traitant par un agent oxydant faible (l'acide azoteux) l'éther hydrocollidine-dicarbonique résultant de l'action de l'éther acétylacétique sur l'aldéhydammoniaque. La saponification de cet éther par la potasse alcoolique fournit l'acide correspondant  $C^3Az(CH^3)^3(CO^2H)^2$  qui, sous l'influence de la chaleur, perd  $CO^2$  et se transforme en acide collidine-monocarbonique  $C^3AzH(CH^3)^3CO^2H$ . L'action de  $MnO^4K$  sur ce dernier conduit, par oxydations successives des 3 groupes  $CH^3$  aux acides lutidine-dicarbonique, picoline-tricarbonique et pyridine-tétracarbonique.

Pour préparer l'acide monocarboné ci-dessus, l'auteur prépare d'abord l'éther acide  $C^3Az(CH^3)^3CO^2C^2H^5.CO^2H$  en traitant l'éther dicarboné par une quantité de potasse alcoolique suffisante pour ne saponifier qu'un des groupes  $CO^2C^2H^5$ . Cet éther acide se dédouble plus nettement que l'acide dicarboné lui-même ; chauffé, il fournit, avec dégagement de  $CO^2$ , l'éther  $C^3AzH(CH^3)^3CO^2C^2H^5$  que l'on saponifie ensuite.

L'éther acide collidine-dicarbonique cristallise dans l'alcool en aiguilles radiées, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'eau froide. Il cristallise dans l'eau en longs prismes clinorhombiques renfermant  $2H^2O$  qu'ils perdent à l'air. Les cristaux anhydres fondent à  $157^\circ$ . Chauffé avec de l'oxyde d'argent, il donne le sel d'argent acide  $C^{12}H^{14}AzO^4Ag.C^{12}H^{15}AzO^4 + H^2O$  soluble dans l'eau bouillante et cristallisable en petits prismes clinorhombiques.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 121 à 146.

Le *sel de zinc*  $(C^{12}H^{14}AzO^4)^2Zn + 5H^2O$  cristallise en beaux prismes limpides et efflorescents. Le *sel de cadmium* est en prismes soyeux renfermant  $4H^2O$ . Le *sel de cuivre* se dépose sous la forme d'une poudre cristalline anhydre, d'un bleu indigo, insoluble dans l'eau. Le *sel de calcium* (avec  $3H^2O$ ) est soluble et se dépose en croûtes cristallines; il n'est anhydre qu'à  $180^\circ$ . Le *sel de baryum*, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool, ressemble au sel de calcium et renferme aussi  $3H^2O$ . Le *sel de potassium* forme une masse radiée déliquescente.

Le *chlorhydrate* de cet éther acide  $C^{12}H^{15}AzO^4.HCl$  cristallise par l'évaporation de sa solution alcoolique en cubes transparents, fusibles à  $178^\circ$  en perdant  $HCl$ , très solubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* cristallise dans l'eau en grands prismes insolubles dans l'alcool, renfermant  $(C^{12}H^{15}O^4Az)^2PtCl^6H^2 + 2H^2O$ . Le sel anhydre fond à  $219^\circ$  en perdant  $HCl$ .

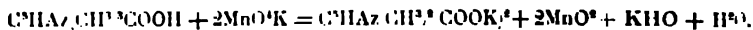
*Collidine-carbonate d'éthyle*  $C^3HAz(CH^3)^3CO^2C^2H^5$ . — C'est une huile incolore, à odeur faiblement aromatique distillant à  $255-256^\circ$ , de 1,0315 de densité, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il possède des caractères basiques et se dissout dans les acides; les alcalis le remettent en liberté. Le *chloroplatinate*  $(C^{14}H^{15}O^2Az)^2PtCl^6H^2$  est soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il cristallise en gros prismes orangés, fusibles à  $193^\circ$ .

Cet éther s'unit à froid à l'iodure de méthyle. L'*iodométhylate*  $C^{14}H^{15}O^2Az.CH^3I$ , très soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool étheré en aiguilles blanches, il fond à  $128^\circ$ .

L'*acide collidine-carbonique*  $C^3HAz(CH^3)^3CO^2H$ , obtenu en saponifiant l'éther par la potasse, puis saturant par  $HCl$ , est très soluble dans l'eau et cristallise, quand il est purifié, en prismes tétragonaux courts ou en cristaux d'apparence cubique, renfermant  $2H^2O$  qu'ils perdent au-dessous de  $100^\circ$ ; déshydratés, ils fondent à  $155^\circ$ .

Sa réaction acide est très faible. Le *sel de potassium* est déliquescent; il cristallise dans l'alcool en aiguilles concentriques. Le *sel de calcium*  $(C^9H^{10}O^2Az)^2Ca + H^2O$  est soluble et cristallise mal. Le *chlorhydrate*  $C^9H^{11}O^2Az.HCl$  cristallise difficilement en aiguilles groupées en mamelons; il est soluble dans l'eau, et dans l'alcool. Le *chloroplatinate*  $(C^9H^{11}O^2Az)^2PtCl^6H^2 + H^2O$  est peu soluble dans l'alcool et cristallise en tables orangées. Il fond à  $198^\circ$  avec effervescence.

OXYDATION DE L'ACIDE COLLIDINE-CARBONIQUE. — En oxydant le sel de potasse de cet acide par 2, 4 ou 6 molécules de permanganate, on obtient, par oxydation de 1, 2 ou 3 groupes  $\text{CH}^3$  les acides carbonés successifs; par exemple :



On effectue la réaction au bain-marie; quand le mélange est décoloré, on filtre, on neutralise exactement par l'acide azotique, on précipite par l'azotate de plomb et on décompose le précipité par  $\text{H}^2\text{S}$ .

Par le refroidissement de la liqueur concentrée, l'acide *lutidine-dicarbonique*  $\text{C}^5\text{HAz.CH}^3_2(\text{CO}^2\text{H})^2$  cristallise en prismes durs, limpides et brillants, renfermant 1 1/2  $\text{H}^2\text{O}$ . Il est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les cristaux sont efflorescents; anhydres, ils fondent à  $245^\circ$  et se décomposent à une température supérieure. Le sel d'ammonium donne un précipité gélatineux avec l'azotate d'argent; le précipité devient cristallin par l'ébullition. Le précipité plombique est cristallin. Le sel de calcium  $\text{C}^5\text{H}^2\text{O}^1\text{Az.Ca}$  est en croûtes confusément cristallines, solubles dans l'eau. Le sel de magnésium se présente de même et renferme  $3\text{H}^2\text{O}$  qu'il perd à  $120^\circ$ .

Le chlorhydrate d'acide lutidine-dicarbonique cristallise en fines aiguilles. Le chloroplatinate cristallise dans l'eau en tables orangées brillantes, contenant  $6\text{H}^2\text{O}$  qu'elles perdent à  $120^\circ$ . Ce sel, déshydraté, ne fond pas à  $290^\circ$ .

Acide *picoline-tricarbonique*  $\text{C}^5\text{HAz.CH}^3_3(\text{CO}^2\text{H})^3$ . — Il s'obtient comme le précédent en employant 4 molécules  $\text{MnO}^4\text{K}$ . Il cristallise en flocons de fines aiguilles qui renferment  $2\text{H}^2\text{O}$ . Il perd son eau à  $100^\circ$ , commence à brunir à  $200^\circ$  et fond à  $238^\circ$  en se décomposant. Le sel d'argent  $\text{C}^5\text{H}^1\text{Az}(\text{CO}^2\text{Ag})^3$  est un précipité volumineux. Le sel de baryum  $[\text{C}^5\text{H}^1\text{Az}(\text{CO}^2)^3]^2\text{Ba}^2$  est un précipité amorphe.

Cet acide ne forme plus de chlorhydrate.

Acide *pyridine-tétracarbonique*  $(\text{C}^5\text{HAz}(\text{CO}^2\text{H}))^4$ . — Ce troisième produit d'oxydation de l'acide collidine-carbonique ne se produit que lentement (4 à 5 jours) avec 6 molécules  $\text{MnO}^4\text{K}$ ; mais il est inutile de prendre un peu moins de ce sel pour éviter une oxydation plus profonde. Pour le mettre en liberté, on précipite le produit neutralisé de la réaction par l'acétate de cuivre et on décompose le précipité par  $\text{H}^2\text{S}$  (le précipité plombique ne

convient pas, car on ne peut le priver de potasse).  
cristallise de sa solution sirupeuse en fines aiguilles  
 $2\text{H}_2\text{O}$ , peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il  
se décomposant vivement.

Le sel de cuivre  $\text{C}^3\text{HAz}(\text{CO}_2)^4\text{Cu}^2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  est un  
bleu vert pâle qui devient vert olive à  $200^\circ$ . Le sel de l  
un précipité floconneux blanc, renfermant aussi  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

ED. W.

**Sur les acides tanniques :** par M. C. BÖTTINGER (1).

Le brome produit dans les extraits aqueux de diverses écorces  
des précipités jaunes dont l'auteur a étudié la composition et les  
propriétés.

Les extraits d'écorce doivent, autant que possible, être faits  
froid, et après filtration, il faut laisser déposer pendant quelques  
jours la matière pulvérulente qu'ils peuvent tenir en suspension.  
La liqueur ainsi obtenue est additionnée peu à peu de brome  
jusqu'à ce qu'il y en ait un excès : la coloration, d'abord  
foncée, qui s'était produite tout d'abord, devient subitement  
et il se forme un précipité jaune, qu'on lave à l'eau  
d'une petite quantité d'acide sulfureux, puis à l'eau  
qu'on laisse sécher à la température ordinaire.

Ces dérivés bromés, d'un jaune plus ou moins foncé, sont  
généralement solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

L'acide chlorhydrique, concentré, à  $180-190^\circ$ , les transforme  
en une matière noire, charbonneuse, avec production d'acide  
bromhydrique, d'eau, d'acide carbonique et d'un gaz brûlant avec  
une flamme verte.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine, en agissant sur leur solution  
alcoolique, fournit des substances azotées qui restituent l'hydro-  
xylamine quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique con-  
centré.

L'anhydride acétique fournit des dérivés acétylés qui sont  
moins colorés que la substance initiale.

*Rouge de Hemlock (abies canadensis).* — L'extrait d'écorce  
limpide est traité par l'acide chlorhydrique ou sulfurique con-  
centré, puis abandonné à l'étuve. Il se dépose une masse rouge  
brun, puis une poudre rouge ; ce produit est bien lavé à l'eau,  
puis épuisé à l'éther et à l'alcool chaud, et enfin séché. Le rouge

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1123.

ainsi purifié est une poudre soluble dans la soude et le carbonate de sodium chaud.

L'acide chlorhydrique concentré agit comme il a été dit plus haut, en donnant du chlorure de méthyle.

Le rouge de Hemlock, traité pendant 4 heures au bain-marie par l'anhydride acétique donne un *dérivé acétylé* brun clair qu'on peut séparer soit par un traitement prolongé à l'eau, soit par traitement à l'alcool bouillant; on obtient ainsi deux produits différents, celui séparé par l'eau contenant 26,9 0/0 d'acétyle, celui séparé par l'alcool 24,4 0/0. L'auteur en conclut la formule  $C^{20}H^{15}O^{8\frac{1}{2}}$  pour le rouge de Hemlock.

Ce corps, mis en suspension dans le chloroforme et additionné de brome, donne lieu à une vive réaction, qu'on modère en refroidissant dans l'eau. Au bout de quelques jours, on lave le produit obtenu au chloroforme, puis à l'eau, on le sèche et on le traite par l'éther qui dissout une combinaison riche en brome, et laisse non dissous un produit moins bromé.

Le second dérivé  $C^{20}H^{18}Br^{10}O^{8\frac{1}{2}}$ , est soluble dans les alcalis, l'alcool, l'acétone, et l'anhydride acétique, qui le transforme, au bain-marie, en dérivé acétylé; le premier  $C^{20}H^{10}Br^{50}O^{8\frac{1}{2}}$ , est d'une couleur brune plus claire.

Le rouge de Hemlock, chauffé en tubes scellés à 130° avec de la potasse alcoolique et de l'iodure d'éthyle, fournit un *éther* insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

*Dérivés de l'acide tannique de l'écorce de pin.* — Le *dérivé bromé*  $C^{21}H^{14}Br^{40}O^{10}$ , est un corps jaune très instable, très soluble dans les alcalis étendus, l'alcool, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique cristallisable. Avec l'anhydride acétique il fournit un dérivé acétylé, poudre jaune, très soluble dans la soude étendue, l'acétone, l'acétate d'éthyle, peu soluble dans l'alcool chaud. Avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et avec l'acide chlorhydrique concentré, on a les réactions déjà indiquées plus haut.

Le *rouge de pin* s'obtient en traitant à l'ébullition l'extrait d'écorce par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Le corps formé, d'un brun plus jaune si on emploie l'acide sulfurique, est une poudre insoluble dans l'eau, qu'on purifie par lavage à l'éther et à l'alcool. Les dérivés acétylés présentent aussi des différences de coloration et de composition.

Le rouge de pin obtenu par l'acide chlorhydrique fournit, lorsqu'on le traite par le brome comme le rouge de Hemlock, un dé-

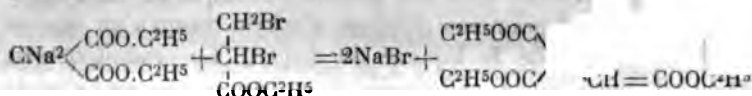
rivé pentabromé  $C^{21}H^{13}Br^5O^{21/2}$ ; lorsqu'on laisse s'opérer au-dessus de  $30^\circ$ , il se forme un corps plus bromé.

L'auteur a préparé aussi un éther dérivé du rou II.

L'extrait de *terra japonica* (cachou) fournit des u. gués et diversement colorés; l'acide chlorhydrique rouges, suivant sa concentration, et l'acide sulf A. I...  
sième.

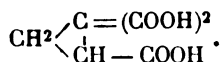
**Action de l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -dibromopropionique sur le malonate d'éthyle;** par MM. M. CONRAD et M. GUTHZEIT (1).

*Triméthylène-tricarbonat d'éthyle*  $C^{12}H^{18}O^6$ . — 16 grammes de malonate d'éthyle sont placés dans un grand ballon avec une solution de 4<sup>gr</sup>,6 de sodium dans 60 grammes d'alcool absolu; on y ajoute peu à peu 26 grammes d' $\alpha$ - $\beta$ -dibromopropionate d'éthyle bouillant à  $211-214^\circ$ ; la réaction terminée, on distille l'alcool, et le résidu est traité par l'eau. L'éther formé se sépare à l'huile, dont la majeure partie passe à la distillation à  $270-275^\circ$ . Cet éther est un liquide incolore, doué d'une odeur de résine, sa densité à  $15^\circ$  est 1,127; il bout à  $276^\circ$ . Sa formule est représentée par la formule suivante :



*Acide triméthylène-tricarbonique*  $C^6H^6O^6$ . — Cet acide se prépare en traitant l'éther par la soude concentrée et épuisant à l'éther la masse obtenue, acidifiée par l'acide chlorhydrique. Par cristallisation dans l'eau, on obtient de beaux prismes, qui fondent à  $184^\circ$  avec décomposition partielle. Les sels de plomb et d'argent sont des précipités blancs cristallins.

Cet acide est un isomère des acides aconitique et carboxyglutaconique (t. 40, p. 122); sa formule de constitution est :

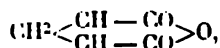


*Acide  $\beta$ -triméthylène-dicarbonique*  $C^5H^6O^4$ . — L'acide triméthylène-tricarbonique chauffé à  $184-190^\circ$  au bain d'huile, perd de l'acide carbonique, et fournit une huile brunâtre dont la majeure partie passe à la distillation à  $260-280^\circ$ , et se prend en masse. Cette masse cristalline est un mélange d'acide triméthylène-di-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1185.



carbonique et de son anhydride. L'éther dissout facilement l'acide; il reste l'anhydride



lequel cristallise en aiguilles fusibles à 57°.

Cet anhydride, chauffé à 110° en tubes scellés avec de l'eau, donne l'acide correspondant, qui, par concentration de sa solution cristallise en beaux prismes transparents, fusibles à 137°. Cet acide est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'auteur a préparé les sels de calcium, d'ammonium, de plomb et d'argent.

A. F. B.

**Contribution à l'étude de la daphnéline; par MM. W. WILL et O. JUNG (1).**

Les auteurs établissent dans le présent mémoire l'analogie entre les réactions de la daphnéline et de l'esculétine, et classent par suite la daphnéline au rang des dioxycoumarines.

*Dérivés éthylés de la daphnéline.* — 6 grammes de daphnéline  $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^4$ , en solution dans l'alcool absolu sont chauffés au réfrigérant ascendant avec une solution alcoolique de 4 grammes de potasse et 9 grammes d'iodure d'éthyle jusqu'à ce que la réaction alcaline de la liqueur ait disparu. Le produit obtenu étant additionné d'eau, et débarrassé, au bain-marie, de l'alcool, il reste une huile colorée qu'on épuise par l'éther après avoir ajouté quelques gouttes de potasse. L'éther dissout la diéthyl-daphnéline et la monoéthyl-daphnéline reste en solution aqueuse.

*Monoéthyl-daphnéline*  $\text{C}^{11}\text{H}^{15}\text{O}^4(\text{OC}^2\text{H}^5)$ . — La solution aqueuse, acidulée par l'acide sulfurique, abandonne à l'éther une huile qui, débarrassée de l'éther, se prend en masse, et qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu, se présente à l'état de lamelles incolores, brillantes, fusibles à 155°, très solubles dans les alcalis étendus, l'alcool, l'éther, la benzine; peu solubles dans l'eau, même à chaud. Les solutions sont très peu fluorescentes.

*Diéthyl-daphnéline*  $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^4(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ . — Aiguilles fusibles à 72°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, insolubles dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout ce corps sans décomposition.

(1), *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1081.

La potasse étendue agit de même à chaud ; c'est là une propriété que présente aussi la coumarine.

*Monobromodiéthyl-daphné-tine*  $C^{13}H^{13}O^4Br$ . — Ce corps s'obtient en mélangeant à froid la diéthyl-daphné-tine et le brome, en solution dans le sulfure de carbone (3 parties de diéthyl-daphné-tine pour 2 parties de brome). Il se dégage de l'acide bromhydrique ; le dérivé bromé, purifié par deux cristallisations dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à  $115^\circ$ , très peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine.

*Acide diéthyl-daphné-tique*  $C^{13}H^{14}O^5$ . — Ce corps se prépare en chauffant le corps précédent en solution alcoolique avec de la potasse alcoolique, jusqu'à ce que l'addition d'eau ne produise plus de précipité. Après avoir distillé l'alcool, on ajoute de l'acide chlorhydrique, et il se dépose de longues aiguilles d'acide diéthyl-daphné-tique. Ce corps a l'aspect de l'amianté ; il fond à  $154^\circ$ .

Par l'action de l'amalgame de sodium, cet acide fixe 2 atomes d'hydrogène et fournit l'acide hydrodaphné-tique. La distillation sèche du sel de calcium donne une huile soluble dans les alcalis.

*Acide triéthyl-daphné-tique*  $C^{13}H^{20}O^5$ . — Lorsqu'on évapore à sec la solution obtenue en chauffant 1 molécule de diéthyl-daphné-tine avec 2 molécules de soude en solution aqueuse, il reste une masse cristalline jaune, très soluble dans l'eau, très peu soluble dans les alcalis en solution aqueuse concentrée, qui est probablement le sel de sodium d'un acide diéthoxycoumarique. Les auteurs ont chauffé à  $100^\circ$ , pendant 6 heures, en tubes scellés, 4 grammes de ce sel avec  $4^{gr},2$  d'iodure d'éthyle et une petite quantité d'alcool. Le contenu des tubes, après distillation de l'alcool, est additionné d'eau et de potasse, et épuisé par l'éther, auquel il abandonne une huile neutre, mélange de diéthyl-daphné-tine régénérée et de l'éther éthylique de l'acide triéthyl-daphné-tique. Il est facile d'obtenir l'acide de cet éther à l'état de pureté par un traitement du mélange à la potasse alcoolique. Le précipité obtenu ensuite au moyen de l'acide chlorhydrique est purifié par cristallisation dans l'alcool froid qui dissout plus facilement la diéthyl-daphné-tine, ou par traitement au carbonate de sodium ou de baryum.

L'acide triéthyl-daphné-tique pur est un corps bien cristallisé, fondant sans décomposition à  $193^\circ$ , très soluble dans l'alcool

chaud, l'éther, la benzine, insoluble dans l'eau, et le sulfure de carbone.

Cet acide, dont la formule répond à celle de l'acide triéthoxycinnamique, est l'analogue de l'acide triéthylesculétique dérivé de la diéthylesculétine, ou de l'acide diméthylombellique dérivé de la méthylombelliférone ; comme eux, il fixe 2 atomes d'hydrogène quand on le traite par l'amalgame de sodium, en fournissant l'acide triéthoxyphénylpropionique (hydrotriéthylidaphnétique), aiguilles incolores, fusibles à 85°.

*Oxydation de l'acide triéthylidaphnétique.* — 4 grammes d'acide triéthylidaphnétique, dissous dans le carbonate de sodium et amenés à 200 centimètres cubes sont traités par 7<sup>gr</sup>,6 de permanganate de potassium dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. On achève la réaction par une courte ébullition ; on filtre. Sur le filtre, il reste avec le peroxyde de manganèse, de l'aldéhyde triéthoxybenzoïque qu'on peut dissoudre au moyen de l'alcool et qui, huileuse d'abord, se prend à la longue en une masse cristalline, fusible à 70°, présentant les propriétés des aldéhydes. La liqueur filtrée renferme le sel de sodium de l'acide triéthoxybenzoïque ; l'addition d'acide chlorhydrique sépare l'acide libre à l'état de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 100°,5.

Cet acide  $C_{13}H_{16}O_5$ , est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine. L'acide sulfurique concentré le dissout sans l'altérer ; chauffé avec précaution, il se sublime. Ses sels sont faciles à préparer.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche, dans un courant d'acide carbonique, le sel d'argent obtenu en évaporant le sel d'ammoniaque avec du nitrate d'argent, on recueille un liquide brunâtre, d'une odeur empyreumatique, qui se prend rapidement en masse. On purifie le nouveau corps en le dissolvant dans l'alcool et le précipitant par l'eau. Il se présente alors à l'état de longs cristaux incolores, fusibles à 39°, de la formule  $C_{12}H_{16}O_5$ , identiques avec l'éther triéthylque de l'acide pyrogallique.

Les auteurs concluent par des considérations théoriques sur la constitution de la daphnétine qui est liée à l'acide pyrogallique par les mêmes relations que la coumarine au phénol, l'ombelliférone à la résorcine, et probablement l'esculétine à la phloroglucine. Ils sont donc conduits à admettre pour la daphnétine la formule de constitution indiquée par M. de Pechmann, (t. 48, p. 630).

**Sur la composition d'une substance non fermentescible contenue dans le sucre d'amidon commercial et sur sa préparation :** par MM. C. SCHMITT et A. COBENZL (1).

Une solution à 20 0/0 de 5 kilogrammes de sucre de raisin pur ayant été soumise pendant 5 à 6 jours à la fermentation, la liqueur résultante est concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, et le sirop épuisé plusieurs fois à l'alcool absolu. Il reste une masse grise, formée de grumeaux qu'on broie rapidement, en évitant le contact de l'air, avec de l'alcool additionné de son volume d'éther anhydre. Le résidu, essoré à la trompe, lavé à l'alcool et à l'éther, est placé dans un exsiccateur à acide sulfurique. On a ainsi une poudre grise dont la solution à 40 0/0 est traitée par le noir animal; puis on concentre de nouveau, on verse le sirop dans 50 fois son volume d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, on lave le précipité et on termine comme il est dit plus haut. On a alors une poudre blanche, ressemblant à de la poudre d'amidon, à laquelle les auteurs donnent le nom de *gallisine*.

Ce corps amorphe est plus déliquescent que le chlorure de calcium fondu. Il est insoluble dans l'éther anhydre, le chloroforme, les hydrocarbures, très peu soluble dans l'alcool absolu, un peu plus soluble dans l'alcool méthylique et l'acide acétique, il est soluble dans un mélange bouillant de poids égaux d'acide acétique et d'alcool absolu. Une trace d'eau facilite la dissolution; l'addition d'éther précipite la *gallisine* à l'état de flocons qui deviennent rapidement pulvérulents et durs; en présence de traces d'eau, le précipité est gommeux.

La solution aqueuse a une réaction franchement acide. La *gallisine* ne donne lieu à aucune réaction avec l'acétate et le sous-acétate de plomb, le chlorure et l'azotate mercuriques, le chlorure ferrique, la teinture d'iode, les chlorures de calcium ou de baryum. Avec la baryte, on obtient un léger précipité blanc en solution concentrée ou par addition d'alcool; l'azotate d'argent ammoniacal est réduit à chaud. Le permanganate et le dichromate de potassium sont réduits à chaud.

La *gallisine* réduit la liqueur de Fehling; 2<sup>gr</sup>,1956 de *gallisine* équivalent à 1 gramme de glucose.

En solution concentrée, la *gallisine* empêche la précipitation

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1060.

des sels de fer par les alcalis. Avec l'anhydride acétique, elle donne un dérivé acétylé.

Les acides minéraux faibles ou l'acide oxalique transforment, au bain-marie, la gallisine en sucre de raisin. La gallisine ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière ou du ferment lactique ; mais ses solutions aqueuses étendues s'altèrent rapidement par suite du développement de mucédinées.

A 100°, la gallisine se décompose en eau et acide carbonique. Sa saveur, d'abord légèrement sucrée, semble bientôt fade. Elle répond à la formule  $C^{12}H^{24}O^{10}$ .

*Propriétés optiques.* — La gallisine est fortement dextrogyre. Les expériences diverses faites par le sauteurs montrent que son pouvoir rotatoire augmente lorsque la concentration diminue.

*Gallisinate de baryum.* Ce corps, difficile à obtenir pur, parce qu'il fixe rapidement de l'acide carbonique, répond à la formule  $C^{12}H^{22}BaO^{10} + 3H^2O$ . On l'obtient en traitant une solution aqueuse de gallisine par une solution de baryte dans un excès d'alcool. Il se forme un précipité floconneux qu'on lave à l'alcool et qu'on dissout dans l'eau ; on reprécipite par l'alcool, on lave à l'alcool et l'éther et on sèche dans l'exsiccateur. Le corps obtenu est très soluble dans l'eau ; sa solution a une réaction alcaline et réduit la liqueur de Fehling.

*Hexacétylgallisine,  $C^{12}H^{18}O^4(C^2H^3O^2)^6$ .* — La gallisine, chauffée sous pression pendant 2 ou 3 heures, à 130-140°, avec 3 fois son poids d'anhydride acétique fournit une masse brune, qui est précipitée par l'eau à l'état de flocons qu'on dissout dans l'alcool. On évapore au bain-marie, on redissout dans l'alcool, on décolore par le noir animal. On laisse la solution s'évaporer dans l'exsiccateur et on obtient une masse vitreuse, incolore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

*Gallisinate de potassium,  $C^{12}H^{23}KO^{10}$ .* Lorsqu'à une solution d'hexacétylgallisine dans l'alcool absolu on ajoute une solution de potasse dans l'alcool absolu, jusqu'à réaction alcaline faible, il se forme un précipité jaunâtre qui, lavé à l'alcool, puis à l'éther et séché dans l'exsiccateur, se présente sous forme d'une poudre jaunâtre, moins déliquescente que la gallisine, très soluble dans l'eau. La solution a une réaction alcaline.

*Gallisinate de plomb,  $C^{12}H^{22}PbO^{10} + PbO$ .* — Ce corps est une poudre blanche, très soluble dans l'eau, qu'on obtient en traitant une solution aqueuse concentrée de gallisinate de potassium, par

## CHIMIE ORGANIQUE.

une solution alcoolique d'acétate de plomb, en excès d'alcool.

*Transformation de la gallisine en sucre de raisin* — sirupeux, provenant de l'évaporation du liquide fer a été parlé plus haut, est traité au bain d'huile à 1 dant 2 ou 3 heures, par son poids d'acide oxalique. On sa l'acide par la chaux, on filtre et on évapore jusqu'à sirupeuse. Au bout de quelques jours, on a une m line formée de glucose à l'état de pureté.

L'étude du pouvoir réducteur de la liqueur à divers mom de l'opération montre que ce pouvoir, après avoir augmenté, en diminuant; il y a donc, une fois la transformation terminée destruction de la glucose formée.

*Oxydation de la gallisine par l'acide azotique.* — Lorsqu'on verse une solution aqueuse de gallisine (100 g ies dans 150 grammes d'eau) dans de l'acide azotique concen... gr mes), il se produit une vive réaction qu'on achève en jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz. Ar dissement, on sépare par filtration une portion de l'a formé, on ajoute de la potasse jusqu'à ré acidifie par l'acide acétique; on obtient ainsi u line qu'on purifie par lavage à l'eau froide et cristallisation à

l'eau chaude. On a alors des aiguilles fines, soyeuses, qui sont le sel acide de potassium d'un acide bibasique,  $C^6H^{10}O^8$  que les auteurs considèrent comme de l'acide saccharique ou un de ses isomères. Ils ont préparé le sel d'argent,  $C^6H^8Ag^2O^8$ ; le sel de plomb, traité par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide libre, corps épais sirupeux, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. La distillation sèche du sel d'ammonium fournit du pyrrol et un sublimé soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

*Action de la chaleur sur la gallisine.* — A  $100^\circ$ , la gallisine perd 4 molécules d'eau et 1 molécule d'acide carbonique. La masse vitreuse qui reste est analogue à la gallisine et fournit, comme elle, avec la baryte, une combinaison qui répond à la formule  $(C^{11}H^{23}O^8)^2Ba$ .

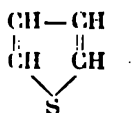
*Recherche de la gallisine dans le vin.* — La gallisine ne semble pas avoir d'action physiologique. Il peut être néanmoins utile de la retrouver dans un vin qui aurait été additionné de sucre d'amidon (les auteurs disent : *gallisine*). On lave le résidu de l'évaporation du vin à l'alcool méthylique, on dissout dans l'eau et on

ajoute à la dissolution décolorée par le noir animal de l'alcool absolu en grand excès. Le précipité floconneux formé est dissous dans une petite quantité d'eau; on verse la solution dans un mélange de parties égales d'alcool absolu et d'éther. Il se forme un précipité pulvérulent, blanc, qui présente les propriétés de la gallisine décrites plus haut.

A. FB.

**Recherches sur l'isomérie dans la série du thiophène;**  
par M. V. MEYER (1).

La formule de constitution du thiophène admise par l'auteur,

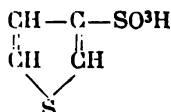


permet de prévoir que les dérivés monosubstitués de ce corps pourront exister sous deux formes isomériques. Ce point de vue peut être soumis au contrôle expérimental par la méthode suivante : transformation du dibromothiophène en acide dibromo-sulfoné, et réduction de celui-ci par l'amalgame de sodium à l'état d'acide thiophène-sulfoné; l'acide sulfoné obtenu par cette voie détournée devra être isomérique avec l'acide qui prend naissance par l'action directe de l'acide sulfurique sur le thiophène.

En effet, on peut admettre, par analogie avec la série de la benzine où la bromuration directe fournit comme produit principal le dérivé *para*, que le dibromothiophène renferme ses deux atomes de brome aussi éloignés que possible l'un de l'autre, c'est-à-dire qu'il possède la constitution



s'il en est ainsi, l'acide thiophène-sulfoné obtenu au moyen de ce dérivé aura la constitution

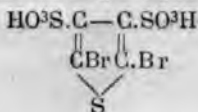


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1563.

## CHIMIE ORGANIQUE.

L'expérience paraît avoir confirmé cette hypothèse obtenue par cette méthode un second acide thiophéné (Voy. la note suivante).

La position des deux atomes de brome dans le thiophène paraît encore confirmée par le fait de l'existence d'un anhydride dibromo-disulfonique  $C^4Br^2S \begin{smallmatrix} \text{SO}^2 \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix} O$  (voy. la note suivante) : cet anhydride ne pouvant dériver que d'un acide disulfonique où les deux groupes  $SO^3H$  sont voisins l'un l'autre, c'est-à-dire d'un acide ayant pour constitution :



AD. F.

### Sur les acides thiophène-sulfoniques isomériques ; par M. J. LANGER (1).

*Acide dibromothiophène-monosulfonique*  $C^4Br^2HS.SO^3H$ . — L'acide dibromothiophène pur est additionné de son volume d'acide pyrosulfurique ; le mélange s'échauffe et prend une couleur foncée ; on verse dans l'eau, et on transforme en sel de plomb.

Le sel de plomb  $(C^4HBr^2S.SO^3)^2Pb + 51/2H^2O$  forme de petits cristaux blancs et brillants assez solubles dans l'eau bouillante.

*Acide  $\beta$ -thiophène-sulfonique*  $C^4H^3S.SO^3H$ . — On l'obtient en réduisant l'acide précédent par l'amalgame de sodium. Pour cela, on dissout le dibromothiophène-sulfonate de plomb dans l'eau, et on le traite par la soude en quantité équivalente, on filtre, et à la solution ainsi obtenue on ajoute de l'amalgame de sodium à 5 0/0 par petites portions, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de ce réactif ne détermine plus d'échauffement de la masse. On n'a plus qu'à filtrer, à neutraliser par l'acide chlorhydrique et à évaporer à siccité pour obtenir un mélange de chlorure, bromure et  $\beta$ -thiophène-sulfonate de sodium : ce mélange traité par l'oxychlorure de phosphore, fournit le chlorure  $\beta$ -thiophène-sulfonique  $C^4H^3S.SO^2Cl$  qu'on peut extraire par l'éther sous la forme de grands cristaux incolores, fusibles à  $43^\circ$ , très solubles dans l'éther et insolubles dans la ligroïne.

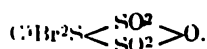
L'amide correspondante  $C^4H^3S.SO^2AzH^2$ , préparée par l'action

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1566.



du carbonate d'ammonium sur le chlorure, cristallise dans l'eau bouillante en lamelles brillantes, fusibles à 148°; chauffée avec de l'isatine et de l'acide sulfurique, elle donne une coloration bleu foncé.

*Acide dibromothiophène-disulfonique*  $C^4Br^2S(SO^3H)_2$ . — Le dibromothiophène est mélangé avec 4 fois son volume d'acide pyrosulfurique : le liquide s'échauffe fortement en se colorant en vert et se prend bientôt en une masse cristalline : on lave à l'eau froide, on dissout dans la benzine chaude, et on précipite par la ligroïne. On obtient finalement des lamelles blanches, qui constituent l'anhydride dibromothiophène-disulfonique



Ce corps brunit vers 150° et ne fond complètement qu'au-dessus de 200° en se décomposant.

Par dissolution dans la baryte bouillante, cet anhydride fournit des cristaux blancs ayant pour formule  $C^4Br^2S(SO^3)^2Ba + H^2O$ .

AD. F.

## REVUE DES BREVETS.

### Brevets allemands.

30610. — *Séparation des matières colorantes azoïques obtenues en combinant les acides 3-diazo-naphtalino-sulfoniques aux dérivés monosulfonés de l'α-naphtol.* — M. DAHL et C<sup>ie</sup>, à Barmen. — 20 mai 1881. — En ajoutant à la dissolution de la matière colorante brute une petite quantité de sel marin, il se sépare d'abord une matière colorante dérivant des acides β-naphtylamine-sulfoniques indiqués dans le brevet 29084, § I et II. Les eaux-mères renferment le produit dérivant de l'acide III qu'on précipite par addition d'une plus grande quantité de sel.

30787. — *Préparation d'huiles à graisser exemptes de résine entraînant le pétrole et les hydrocarbures de la lignite par l'acide acétique concentré.* — M. C. ROTH, à Berlin. — L'acide acétique concentré dissout les corps résineux contenus dans les hydrocarbures en question. On purifie la partie insoluble par des lavages à l'eau et à l'alcali.

G. DE B.

Le gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Étude cristallographique sur les dérivés monosubstitués et bisubstitués du camphre; par MM. P. CAZENEUVE et J. MOREL.

#### I. — DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS.

Le *camphre monochloré α*, *camphre monochloré normal* de Cazeneuve,  $C^{10}H^{15}ClO$ , cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en magnifiques cristaux transparents et incolores dont la forme générale est celle de tables rectangulaires modifiées sur les sommets et les arêtes et qui paraissent de prime abord appartenir à un système orthorhombique.

Mais la mesure des angles de ces cristaux démontre qu'ils appartiennent à un système orthorhombique et que leur symbole cristallographique le plus général est

$$pmh^1a^1o^1e^1.$$

Les faces  $p$  et  $h^1$  sont les mieux développées; c'est leur prédominance qui donne aux cristaux l'apparence de tables rectangulaires allongées normalement au plan de symétrie que l'on vient de signaler. La face  $o^1$  manque très souvent; les faces  $m$  disparaissent quelquefois complètement; d'autres fois, elles se réduisent à une hémiedrie, ou bien cessent d'exister à l'une des extrémités du cristal pour s'accroître notablement à l'autre; les mêmes remarques s'appliquent aux faces  $e^1$ ; seulement, dans le cas où elles sont hémimorphes, leur développement alterne avec celui des faces  $m$ .

On trouve pour les trois axes les rapports

$$a : b : c = 0,8279 : 1 : 0,8036;$$

l'angle antérieur de la base est de  $79^{\circ}15'$ , et l'inclinaison de l'axe  $c$  sur la base est de  $86^{\circ}45'$ .

Pour les angles, on a obtenu les valeurs ci-dessous, dont on

## 162 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

a déduit les rapports qui précèdent et les éléments caractéristiques du système auquel appartiennent les cristaux :

|          | M. mes.            | Calculés.          |
|----------|--------------------|--------------------|
| $mm$     | $78^{\circ}48'$ ,  | $79^{\circ}20'$ ,  |
| $mh^1$   | $129^{\circ}40'$ , | "                  |
| $ph^1$   | $93^{\circ}45'$ ,  | "                  |
| $pa^1$   | $139^{\circ}55'$ , | "                  |
| $a^1h^1$ | $126^{\circ}45'$ , | $126^{\circ}50'$ . |
| $pe^1$   | $135^{\circ}58'$ , | $135^{\circ}54'$ , |
| $ea^1$   | $91^{\circ}50'$ ,  | $91^{\circ}48'$ ,  |
| $pa^1$   | $130^{\circ}10'$ , | $130^{\circ}21'$ , |
| $pe^1$   | $92^{\circ}18'$ ,  | $92^{\circ}4'$ ,   |
| $ea^1$   | $123^{\circ}24'$ , | $123^{\circ}20'$ . |

On a marqué d'un astérisque (\*) les angles qui ont servi au calcul des autres éléments, et l'on s'est contenté d'une approximation de 5' à raison des incertitudes des mesures surtout pour les faces  $m^1$  et  $e^1$ .

On va comparer ces résultats à ceux que l'on connaît relativement aux autres dérivés monosubstitués du camphre.

Le *camphre monobromé*  $C^{10}H^{15}Br$  (Swartz) cristallise en prismes clinorhombiques allongés normalement au plan de symétrie : son symbole est

$$pmh^1a^1e^1;$$

les faces  $e^1$  (probablement  $e^1$ ) sont hémimorphes et se prêtent difficilement aux mesures ; il en est de même des faces  $m$ . Pour les angles, on a trouvé (Friedel) :

$$\begin{aligned} mh^1 &= 129^{\circ}23', \\ ph^1 &= 93^{\circ}52', \\ pa^1 &= 139^{\circ}31', \\ a^1h^1 &= 126^{\circ}37'. \end{aligned}$$

Le *camphre mono-iodé*  $C^{10}H^{15}I$  (Haller) a été imparfaitement étudié au point de vue cristallographique ; il cristalliserait en prismes orthorhombiques ne présentant que la forme  $me^1$  dans lesquelles on aurait

$$\begin{aligned} mm &= 116^{\circ}18', \\ me^1 &= 112^{\circ}45'. \end{aligned}$$

Mais l'angle  $e^1e^1$ , qui aurait permis une vérification n'ayant pas été mesuré, on ne peut en réalité rien affirmer sur la nature du système.

**P. CAZENEUVE ET J. MOREL. — DÉRIVÉS DU C**

Dans quelques cristaux que nous avons pu examiner il n'a été possible de retrouver la face  $e^1$ , mais les faces  $m$  et  $p$  coupées par une face  $p$  naturelle ou de clivage qui faisait avec l'une d'elles un angle d'environ  $92^\circ 30'$ ; on voyait aussi des traces d'une face  $g^1$ . En admettant la mesure précédente qui aurait besoin d'être vérifiée, et en notant  $h_2^1$  les faces  $m$  d'Haller, on trouve pour les autres angles élémentaires du prisme oblique

$$\begin{aligned} mm &= 77^\circ 42', \\ e^1 e^1 &= 91^\circ 10'. \end{aligned}$$

Le *camphre monocyané*  $C^{10}H^{15}CyO$  (Haller) est en prismes orthorhombiques allongés suivant la grande diagonale des bases son symbole est

$$mph^1 a^1 e^1;$$

mais les faces  $m$  et  $e^1$  sont peu développées.

Pour les angles, on a trouvé :

$$\begin{aligned} mh^1 &= 128^\circ 30', \\ ph^1 &= 94^\circ 45', \\ pa^1 &= 140^\circ 40', \\ a^1 h^1 &= 124^\circ 15', \\ pe^1 &= 136^\circ 20'. \end{aligned}$$

La comparaison de ces diverses mesures permet d'affirmer nettement l'isomorphisme des produits monosubstitués du camphre que l'on vient de passer en revue. Il faut toutefois dans cette série laisser un peu à part le camphre mono-iodé dont la constitution s'écarte peut-être davantage de celle des autres dérivés et dont le rapprochement est par suite moins naturel.

Il importe aussi de remarquer la modification profonde apportée à la forme cristalline du camphre ordinaire  $C^{10}H^{16}O$  qui se rencontre en prismes hexagones réguliers, surmontés d'une pyramide largement basée, inclinée de  $118^\circ,9$  (Descloizeaux), par la substitution à l'hydrogène de l'un des éléments halogènes que l'on vient de passer en revue, chacun de ces éléments agissant d'une manière analogue mais non identique.

**II. — DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS.**

Le *camphre bichloré*  $C^{10}H^{14}Cl^2O$  (Cazeneuve) cristallise en prismes orthorhombiques dont la forme est

$$mg^1 e^1;$$

la face  $g^1$  disparaît fréquemment. On a pour les éléments angulaires du cristal :

| Mesurés.                    | Calculés.          |
|-----------------------------|--------------------|
| $mm = 122^{\circ}50'$ ,     | "                  |
| $mc^1 = 107^{\circ}11'$ ,   | $107^{\circ}8'$ ,  |
| $e^1e^1 = 102^{\circ}10'$ , | "                  |
| $mg^1 = 118^{\circ}37'$ ,   | $118^{\circ}35'$ . |

Les rapports des axes sont :

$$a : b : c = 1,8358 : 1 : 1,4820.$$

Le *camphre chlorobromé*  $C^{10}H^{14}ClBrO$  (Cazeneuve) cristallise en prismes orthorhombiques dont la forme la plus générale est

$$mg^1a^1e^1;$$

les faces  $a^1$  et  $g^1$  disparaissent quelquefois. On a pour les angles du cristal :

$$\begin{aligned} mm &= 124^{\circ}48', \\ mc^1 &= 106^{\circ}52', \\ e^1e^1 &= 102^{\circ}24', \end{aligned}$$

et pour le rapport des axes

$$a : b : c = 1,9111 : 1 : 1,5395;$$

le rapport des axes  $a$  et  $c$  est le même que dans le *camphre bichloré*.

Le *camphre chloronitré*  $C^{10}H^{14}(AzO^3)ClO$  (Cazeneuve) est en prismes orthorhombiques dont la forme est

$$pmg^1e^1;$$

$p$  n'est qu'à l'état de trace et disparaît souvent ainsi que  $g^1$ . Pour les angles, on a :

| Mesurés.                    | Calculés.          |
|-----------------------------|--------------------|
| $mm = 127^{\circ}8'$ ,      | "                  |
| $mc^1 = 105^{\circ}15'$ ,   | $105^{\circ}9'$ ,  |
| $e^1e^1 = 106^{\circ}32'$ , | "                  |
| $mg^1 = 116^{\circ}28'$ ,   | $116^{\circ}26'$ , |
| $pg^1 = 89^{\circ}59'$ ,    | $90^{\circ}$ .     |

Les rapports des axes sont

$$a : b : c = 2,022 : 1 : 1,475.$$

On voit que l'introduction de  $(AzO^3)$  paraît exercer une perturbation plus profonde dans la variation individuelle de la forme cristalline.

**P. CAZENEUVE ET J. MOREL. — DÉRIVÉS DU**

Le *camphre dibromé*  $C^{10}H^{14}Br^2O$  (Kachler et St) est  
core signalé comme orthorhombique.

D'après Montgolfier sa forme serait

$$m^1g^1g^1e^1e^1;$$

pour les angles, on aurait

$$mm = 128^\circ 24';$$

$$me^1 = 105^\circ 21';$$

$$e^1e^1 = 105^\circ 18';$$

et pour les axes, les rapports sont :

$$a : b : c = 2,0685 : 1 : 1,5778.$$

Le *camphre bromonitré*  $C^{10}H^{14}(AzO^2)BrO$  (R. Schiffer) est  
prismes orthorhombiques dont la forme dominante est  $mg^1e^1$   
mais la forme la plus générale est

$$pmg^1e^1a^1\frac{1}{2}i,$$

$i$  étant une facette hémiedrique gauche qui se développe  
l'une des faces latérales de l'angle  $a$  et qui n'est pas super-  
sable à sa symétrique; cette hémiedrie correspond à  
rotatoire gauche de la dissolution de camphre bro  
cune hémiedrie de cette nature n'a été, semble-t-il, signalée  
qu'ici parmi les dérivés actifs cristallisés de la série du camp  
il est à remarquer qu'elle disparaît complètement aussitôt que la  
solution où les cristaux se forment contient de l'acide bromhy-  
drique libre. Les faces  $e^1$ ,  $p$  et  $a$  peuvent aussi disparaître.

Pour les angles, on a trouvé :

| Mesurés.                   | Calculés.         |
|----------------------------|-------------------|
| $mm = 128^\circ 39'$ ,     | $128^\circ 46'$ , |
| $e^1e^1 = 106^\circ 54'$ , | $107^\circ 18'$ , |
| $e^1g^1 = 126^\circ 29'$ , | $126^\circ 21'$ , |
| $e^1e^1 = 68^\circ 21'$ ,  | $68^\circ 21'$ ,  |
| $e^1g^1 = 145^\circ 48'$ , | "                 |
| $me^1 = 111^\circ 4'$ ,    | $110^\circ 56'$ , |
| $mg^1 = 115^\circ 27'$ ,   | "                 |
| $pg^1 = 90^\circ$          | $90^\circ$        |
| $a^1e^1 = 108^\circ 2'$ ,  | $107^\circ 18'$ , |
| $pa^1 =$                   | $122^\circ 57'$ , |
| $e^1i = 116^\circ 8'$ ,    |                   |
| $mi = 139^\circ 48'$ .     |                   |

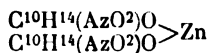
Pour les axes, on a les rapports

$$a : b : c = 2,0854 : 1 : 1,5423.$$

Il y a encore un camphre bisubstitué orthorhombique, le *camphre cyanobromé*  $C^{10}H^{14}BrCyO$  (Haller), dont les angles caractéristiques n'ont pas été indiqués, mais qui se rapprocheraient vraisemblablement de ceux que l'on vient de passer en revue.

La comparaison des diverses mesures qui précèdent permet encore de constater l'existence d'une similitude cristalline remarquable dans la série des dérivés bisubstitués du camphre. On voit que dans cette série nouvelle le système cristallin demeure invariable, quoique les axes subissent certaines modifications individuelles dépendant du corps substitué; ces modifications sont plus accentuées que dans la série précédente des *camphres* monosubstitués; aussi l'isomorphisme est-il moins parfait; dans le cas le plus défavorable, l'écart de deux angles correspondants peut s'élever à 4 ou 5 degrés, mais l'on passe de l'un à l'autre par des variations qui ne dépassent pas  $2^\circ$  et ne sont pas supérieures à celles que l'on rencontre dans les carbonates rhomboédriques isomorphes.

La substitution d'un élément métallique proprement dit à la place de l'hydrogène dans un camphre monosubstitué paraît exercer aussi une action particulière sur la forme cristalline et donnerait lieu encore à une nouvelle série cristallographique de dérivés bisubstitués; c'est ce qui semblerait résulter de l'étude encore incomplète des formes cristallines d'un *camphre zinc-nitré* (Cazeneuve)



qui appartiendrait encore à un système orthorhombique, mais les axes y auraient des valeurs tout à fait différentes de celles que l'on a examinées dans la série bisubstituée qui a fait l'objet de cette étude.

**Réaction du sulfate de baryum et du carbonate de sodium sous l'influence de la pression : par M. W. SPRING.**

On sait que si l'on fond un mélange de carbonate de sodium et de sulfate de baryum, la réaction de ces deux corps est complète quand le carbonate de sodium est employé en quantité suffisante. Après refroidissement on peut enlever, à l'aide de l'eau, les sels solubles, et l'on constate que le résidu insoluble est formé exclusivement de carbonate de baryum.

J'ai vérifié qu'une réaction semblable mais moins complète se

passait aussi, à froid, sous l'influence de la pression seule. Ce fait me paraissant avoir une certaine valeur pour nos connaissances sur les actions moléculaires qui s'établissent entre les corps solides en contact, je prie la Société chimique de Paris de vouloir bien en accueillir la relation et de considérer cette petite note comme faisant suite aux travaux que j'ai entrepris, depuis quelque temps déjà, sur les réactions chimiques déterminées par la compression des corps solides.

J'ai fait un mélange aussi intime que possible d'une partie de sulfate de baryum pur, obtenu par précipitation, et desséché, au préalable, pendant plusieurs heures à la température de  $160^{\circ}$  avec trois parties de carbonate de sodium, également pur, et desséché aussi à la même température. Ce mélange m'a servi à étudier l'action de la *pression seule*, puis l'action de la *pression et du temps*, et enfin l'action de la *pression et de la température*, sur la proportion de *carbonate de baryum* formée. J'ai opéré chaque fois sur un gramme environ de matière; le petit cylindre obtenu par la compression était ensuite pulvérisé aussi finement que possible, et la poudre était soumise à un lavage complet à l'eau froide; le résidu insoluble, recueilli sur un filtre, était analysé par le procédé ordinaire pour connaître la proportion de carbonate de baryum qu'il renfermait :

1° *Action de la pression seule :*

Après une compression du mélange, à 6,000 atmosphères environ et durant quelques instants seulement, on trouve que 0.94 0/0 de la quantité primitive de sulfate de baryum a été transformée en carbonate de baryum.

Une analyse de contrôle du mélange non soumis à la compression, mais ayant subi le même traitement au mortier, n'a donné que *des traces* de carbonate de baryum échappant à une pesée exacte. Il est donc établi qu'une seule compression produit la transformation d'environ *un pour cent* de la quantité de sulfate de baryum comprise dans le mélange.

Si l'on pulvérisé un cylindre formé par une compression du mélange pour soumettre la poudre obtenue à une nouvelle compression, suivie à son tour d'une pulvérisation, et ainsi de suite, on trouve qu'après trois compressions successives, la proportion de carbonate monte à 4.78 0/0 et après six compressions à 8.99 0/0.

Ce résultat remarquable montre, d'une manière évidente, me semble-t-il, l'influence exercée par le renouvellement des sur-



faces de contact des corps capables de réagir, sur la masse du produit de la réaction. Il confirme aussi les observations que j'avais faites antérieurement sur la formation des arséniures et des sulfures à l'aide de la pression.

*2<sup>e</sup> Action de la pression et du temps :*

Si l'on abandonne à eux-mêmes des cylindres obtenus par une, trois ou six compressions successives pendant un temps de plus en plus long, on obtient un résultat intéressant que le tableau suivant permet d'embrasser d'un seul coup d'œil :

| NOMBRE DES COMPRESSIONS    | 0 JOUR | 7 JOURS | 14 JOURS | 21 JOURS | 28 JOURS |
|----------------------------|--------|---------|----------|----------|----------|
| 1 compression à 6.000 atm. | 0,91   | 1,60    | 3,08     | 3,91     | 3,84     |
| 3 id.                      | 4,78   | 6,78    | 9,01     | —        | 9,15     |
| 6 id.                      | 8,90   | 9,94    | 10,89    | —        | 11,08    |

c'est à-dire que, quel que soit le nombre de compressions successives auxquelles le mélange a été soumis, l'action chimique ne cesse pas avec la pression, mais elle s'achève pendant un certain temps encore ; ce n'est qu'après une période de 14 jours qu'elle paraît arrêtée. Il me semble difficile d'interpréter ce fait si l'on n'attribue pas à la matière la faculté de diffuser même lorsque celle-ci se trouve à l'état solide. La question de la diffusibilité de la matière à l'état solide a souvent été agitée ; mais je ne crois pas qu'elle ait été vérifiée expérimentalement d'une manière satisfaisante jusqu'à aujourd'hui. Le fait que je viens de signaler nous montre une région à explorer, et peut-être bien sera-t-on conduit, en la parcourant, vers l'explication de plus d'un phénomène naturel non encore élucidé. Je me propose de m'occuper de cette question sitôt que les circonstances me le permettront.

Il est utile d'ajouter encore, avant de quitter ce paragraphe, que des analyses de contrôle ont été également faites sur le mélange en poudre, non comprimé, afin de s'assurer, ici aussi, de l'influence du temps. Même après 37 jours d'attente, la proportion de carbonate de baryum formée dans le mélange était insuffisante pour permettre une détermination précise ; il n'y a donc aucun doute sur l'exactitude du fait mentionné plus haut.

*3<sup>e</sup> Action de la pression et de la température :*

Deux cylindres obtenus, l'un par trois compressions succes-

**PAUL SABATIER. — PERSULFURE D'HYDROGÈNE**

sives et l'autre par six compressions successives, ont été (en deux parties égales; deux des moitiés ont été analysées 14 jours de repos sans avoir été chauffées et ont fourni respectivement les nombres 9.01 0/0 et 10.89 0/0 qui figurent dans le tableau du paragraphe précédent. Les autres moitiés ont été chauffées, pendant trois heures, à 120°, dans une étuve sèche puis elles ont été soumises à l'analyse. Contre mon attente, l'analyse a montré que ces moitiés renfermaient *moins* de carbone de baryum que celles qui n'avaient pas été chauffées. Elles n'en renfermaient que 7.07 0/0 au lieu de 9.01 0/0 et 9.89 0/0, au lieu de 10.89 0/0. On doit conclure de là que la chaleur a exercé une action opposée à celle de la compression. Ce fait, remarquable plus d'un titre, nous oblige à conclure que la chaleur n'intervient pas, dans les réactions précédentes, pour provoquer la formation du carbonate de baryum et que celle-ci est bien due au contact intime produit par la pression. Je me propose de soumettre encore à un contrôle étendu et minutieux l'exactitude du fait que je viens de signaler; mais il me sera permis de le considérer d'ores et déjà maintenant comme venant à l'appui d'expériences que j'ai connues antérieurement (1).

Le travail précédent demande un complément: l'étude de la réaction du carbonate de baryum et du sulfate de sodium sous l'influence de la pression, du temps et de la température. Cette étude m'occupe pour le moment; j'aurai, sous peu, l'honneur d'en communiquer les résultats à la Société chimique.

(Laboratoire de chimie de l'Université de Liège.)

**Recherches sur la composition et les propriétés du persulfure d'hydrogène; par M. Paul SABATIER.**

I. Le persulfure d'hydrogène, préparé par la méthode ordinaire, est un liquide jaune plus ou moins rougeâtre et huileux dont la composition varie de  $HS^6$  à  $HS^{10}$  ( $S=16$ ). Cette variabilité s'explique aisément par la solubilité du soufre dans les liquides tels que  $HS^6$ : cette introduction n'altère pas sensiblement les propriétés du composé. J'ai vérifié qu'à 18° la liqueur saturée de soufre contient environ  $HS^{10}$ , terme le plus élevé que puisse donner la préparation. La solubilité du soufre est beaucoup plus grande à chaud, et on peut réaliser ainsi à 60° des liquides rou-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 41, p. 488.

geâtres, qui par le refroidissement, se solidifient en une bouillie cristalline de soufre mouillé de  $\text{HS}^{10}$ .

Ces circonstances forcent à admettre que les divers persulfures sont un mélange d'un polysulfure défini de formule inconnue avec un excès de soufre dissous.

J'ai trouvé qu'ils renferment en général une quantité notable d'acide sulhydrique dissous. En abaissant la pression dans le vase qui renferme du persulfure, on détermine aussitôt un dégagement assez vif d'hydrogène sulfuré. Cette ébullition ayant cessé, si on projette dans le liquide un corps aéré tel qu'un fragment de platine, on remarque aussitôt qu'il se produit à son contact une décomposition locale; de petites bulles gazeuses s'élèvent, mais diminuent rapidement de volume et disparaissent en se dissolvant dans la liqueur. Ce phénomène se produit jusqu'à ce que le persulfure soit saturé de gaz sulhydrique; une diminution de pression l'éliminerait de nouveau.

Ainsi le persulfure renferme, à côté d'un composé défini de nature inconnue, à la fois du soufre et de l'acide sulhydrique. Pour établir la composition du vrai persulfure, il faudrait donc éliminer ces deux derniers. La chose est facile pour l'hydrogène sulfuré qui est rapidement séparé par l'emploi du vide. On éprouve au contraire de grandes difficultés, si l'on veut séparer le soufre. Les dissolvants de ce dernier corps ne peuvent servir à cet usage; les uns, comme le sulfure de carbone et aussi les carbures d'hydrogène, dissolvent à la fois le soufre et le persulfure; les autres, tels que l'éther, détruisent le composé.

L'accroissement notable que l'échauffement introduit dans la solubilité, m'a déterminé à essayer si par refroidissement énergique on ne pourrait pas éliminer du soufre et arriver à un persulfure plus riche. Un persulfure voisin de  $\text{HS}^6$ , soumis à une température de  $-45^\circ$  (obtenue par l'évaporation du chlorure de méthyle) est demeuré liquide sans dépôt de soufre: tout au plus ai-je pu constater une plus grande viscosité de la masse.

Le persulfure d'hydrogène ayant une odeur très vive, j'ai pensé qu'il devait avoir une tension notable de vapeur, et j'ai tenté de le distiller. J'ai réalisé cette distillation en opérant sous basse pression.

La matière est d'abord préparée avec soin par le procédé Thenard, en faisant arriver dans de l'acide chlorhydrique *concentre* refroidi vers  $10^\circ$ , un mince filet d'une solution froide de polysul-

furé calcique. Le liquide jaunâtre, bien desséché, est introduit dans un petit appareil distillatoire très simple, formé d'un petit ballon à col court, muni d'un tube à ampoules qu'on entoure de glace et qui communique avec une trompe à vide (1).

La pression étant de 4 à 10 centimètres, on chauffe au bain-marie le ballon où la distillation s'opère de 60° à 85°; elle est régularisée par une destruction simultanée du persulfure qui donne lieu à un dégagement régulier de bulles sulfhydriques. Souvent, au début, les vapeurs se détruisent et viennent déposer sur les parois du tube froid une mince couche blanche de soufre (2). Puis le persulfure se condense en gouttelettes paraissant incolores, qui ruissellent et viennent se réunir dans les ampoules. Après quelque temps, la masse chauffée devient rougeâtre et dégage moins de vapeurs; il convient alors d'arrêter la distillation.

On trouve dans les ampoules un liquide mobile, très limpide, d'un jaune clair brillant, qui émet une odeur extrêmement irritante. Cette matière, qui se décompose rapidement dès qu'on veut la transvaser, demeure au contraire assez stable dans les ampoules; on peut la peser et l'analyser. Dans une opération, j'ai obtenu ainsi 4<sup>sr</sup>,5 de cette substance.

L'analyse a fourni pour le soufre combiné à l'acide sulfhydrique :

57,9

59,2

58,9

Moyenne : 58,7

sur 100 de persulfure. Le persulfure est donc très voisin de  $\text{H}^2\text{S}^5$  (calculé 58,5), intermédiaire entre  $\text{HS}^2$  et  $\text{HS}^3$ .

Cette matière, préparée sous une faible pression, ne contient pas une proportion notable d'hydrogène sulfuré dissous : c'est donc du persulfure défini, ou une dissolution de soufre dans le persulfure vrai. Les conditions de l'expérience me portent à attribuer au persulfure vrai la formule  $\text{HS}^2$ , l'excès de soufre trouvé dans le liquide distillé provenant soit d'une décomposition partielle accomplie pendant l'opération, soit plutôt du passage

(1) Il faut nettoyer avec le plus grand soin les diverses parties de cet appareil; je me suis servi pour cela successivement d'eau régale, eau, alcool, sulfure de carbone, éther. On dessèche ensuite rigoureusement.

(2) J'attribue cet effet à la présence de traces d'humidité qui décomposent le sulfure.

d'une certaine dose de vapeur de soufre entraînée par le bisulfure (1).

On ne saurait donc admettre comme produit défini le trisulfure  $\text{HS}_3$  que M. Hofmann aurait préparé en gouttes incolores par l'intermédiaire d'un sulfhydrate de sulfure de strychnine (*Ber. der Deut. chem. Gesell.*, 1869, 81).

Nous concluons que le persulfure d'hydrogène ordinaire est un mélange de bisulfure d'hydrogène, avec du soufre et de l'acide sulfhydrique dissous.

Les analogies de propriétés avec l'eau oxygénée concordent avec cette constitution, que beaucoup d'auteurs ont déjà *à priori* gratuitement admise.

II. — Les conditions générales de stabilité du persulfure d'hydrogène résultent de ce caractère complexe et de sa nature endothermique que j'ai établie antérieurement (*Comptes rendus*, t. 51, 51).

Comme la plupart des corps endothermiques, il se détruit quand on l'échauffe. Si pour une cause quelconque, la destruction s'opère en un point de la masse, la chaleur dégagée détermine la décomposition des parties voisines, et de proche en proche, la destruction ira en s'accéléralant, à moins qu'un refroidissement extérieur ne compense l'échauffement progressif du liquide (1).

Sa faible conductibilité calorifique favorise ce mécanisme de réaction explosive, qui se trouve au contraire ralenti par l'accroissement de la quantité de soufre dissous dans le persulfure subsistant.

La stabilité est plus grande si le persulfure tient en dissolution les produits de sa décomposition, acide sulfhydrique ou soufre.

Ainsi le persulfure ordinaire se dissout dans l'éther sans destruction immédiate; au contraire le composé distillé, voisin du bisulfure, se décompose très vivement au contact de ce liquide, en donnant une sorte d'explosion.

L'hydrogène sulfuré dissous produit un effet analogue. J'ai constaté qu'on accélère la décomposition du persulfure en dirigeant au travers de ce corps un courant de gaz inerte tel que de

(1) On peut réaliser sous la pression ordinaire la distillation du persulfure; mais la température étant alors plus élevée, la décomposition est très notable et le rendement se trouve irrégulier et faible.

l'hydrogène sec, qui enlève au fur et à mesure l'acide sulfhydrique formé. Un courant de ce dernier gaz sec n'agit pas.

La lumière accélère beaucoup la destruction du persulfure sec : celle-ci est rapide dans un vase de verre insolé ; elle demeure négligeable pendant le même temps pour du sulfure identique placé dans un vase noirci, semblable et juxtaposé.

III. — Les propriétés quelque peu mystérieuses du persulfure d'hydrogène, peuvent être interprétées sans l'intervention de forces catalytiques. Selon leur action sur ce composé, je groupe les substances en quatre classes :

1° Certains corps n'exercent aucune action sensible sur le persulfure : tels sont l'air sec ou l'hydrogène sec en espace limité, et aussi les acides concentrés chlorhydrique, acétique, etc.

L'efficacité classique de la présence des acides pour conserver le persulfure vient aussi de ce qu'ils le préservent du contact d'alcalis capables de le détruire. Les acides dilués sont beaucoup moins favorables : ils introduisent deux causes de décomposition, car ils agissent par leur eau, et ils dissolvent de l'acide sulfhydrique.

2° La deuxième classe comprend les substances qui dissolvent purement et simplement le persulfure sans le détruire, par exemple les carbures tels que la benzine, les pétroles, le chloroforme, et surtout le sulfure de carbone même saturé de soufre. Le persulfure reparait par évaporation du dissolvant.

3° Je place dans la troisième catégorie les corps qui exercent sur l'acide sulfhydrique ou sur le soufre une action physique ou chimique.

L'iode solide ou dissous, le permanganate de potasse, qui détruisent l'hydrogène sulfuré, décomposent aussi le persulfure ; mais la réaction n'est pas très vive, elle paraît presque assimilable à celle d'un gaz inerte enlevant constamment l'acide sulfhydrique.

La destruction est plus énergique quand le soufre et l'hydrogène sulfuré sont l'un et l'autre attaqués, par exemple avec le brome ou avec l'acide azotique concentré.

Les corps aérés, comme les poussières attachées aux parois des tubes, favorisent le dégagement d'hydrogène sulfuré dissous, et par suite aident lentement à la décomposition. Les corps poreux qui absorbent et fixent les gaz avec élévation de température, tels que le charbon de bois, la mousse de platine calcinée,

interviennent plus activement parce qu'ils contribuent à échauffer fortement un point du liquide.

4<sup>e</sup> Certaines substances paraissent fournir avec le bisulfure une combinaison passagère instable qui favorise la destruction de la matière.

On sait que les alcalis détruisent promptement le persulfure : il en est de même des terres alcalines et des sulfures alcalins ou alcalino-terreux. Cette action ne peut s'expliquer par la combinaison exothermique de l'alcali avec le soufre et l'acide sulfhydrique ; car j'ai observé qu'une solution (aqueuse ou alcoolique) de sulfure de potassium saturée de soufre et d'hydrogène sulfuré détruit rapidement le persulfure. A sec, l'effet semble nul avec du sulfure de sodium saturé de soufre et d'acide sulfhydrique.

Ces faits me paraissent devoir être interprétés par la formation d'une combinaison de sulfure alcalin avec le bisulfure, composé très instable, destructible par l'eau et la chaleur. Je n'ai pu isoler nettement de tels composés, qui seraient sans doute analogues des combinaisons des alcalis avec l'eau oxygénée. Il semble pourtant s'en produire des traces notables quand on opère avec des liqueurs très froides et concentrées.

Je rattache à cette classe l'eau, les alcools, les éthers.

Le persulfure, placé au contact de l'eau (l'expérience réussit de même en vase bien fermé avec de l'eau saturée d'acide sulfhydrique) se recouvre immédiatement d'une couche laiteuse qui se diffuse dans le liquide et dont la formation est accompagnée de la destruction assez rapide du sulfure. Cette matière blanche en suspension dans l'eau est du soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone. C'est une variété spéciale qui ne tarde pas à se transformer en soufre soluble, et qui est *immédiatement soluble dans l'éther*, d'où le soufre recristallise octaédrique. J'explique ce fait par la production d'un hydrate de bisulfure, promptement destructible en hydrogène sulfuré dissous et soufre amorphe insoluble peu stable.

L'éther ordinaire, l'alcool éthylique, l'alcool amylique, l'éther acétique donnent lieu à une action semblable. Il se forme d'abord une sorte de combinaison soluble du bisulfure, qui ne tarde pas à se détruire : mais à cause de la solubilité du soufre dans la liqueur, celui-ci apparaît cristallisé sous forme de lamelles incolores, d'abord irisées, que Thenard en 1831 avait observées avec

l'éther ordinaire (*Ann. de chim. et de phys.*, t. 48, p. 83).

J'ai prouvé que ces lamelles sont des cristaux nacrés de soufre, variété signalée l'année dernière par M. Gernez et bien distincte du soufre octaédrique. Car les lames se transforment en octaèdres en devenant jaunes et opaques; portées dans une solution froide sursaturée de soufre dans la benzine, elles fournissent un dépôt nacré rigoureusement identique, tandis que le soufre octaédrique donne seulement des octaèdres.

**Sur l'absorption du bioxyde d'azote par les sels de protoxyde de fer ; par M. Jules GAY.**

L'absorption du bioxyde d'azote par les sels de protoxyde de fer, signalée pour la première fois par Priestley a été étudiée successivement par Davy en 1800 et par M. Peligot en 1833, mais seulement au point de vue de la quantité de gaz absorbée par la dissolution.

J'ai repris cette étude au double point de vue de la mesure des tensions de dissociation et de la quantité de chaleur dégagée, à l'aide des méthodes et des instruments de précision introduits dans la science par MM. H. Sainte-Claire Deville, Debray et Berthelot.

J'ai vérifié par de très nombreuses mesures soit en poids, soit en volume, et en employant des dissolutions de nature et de concentration très diverses (contenant de 1<sup>er</sup>,15 à 26<sup>er</sup>,5 de fer dans 100 centimètres cubes de solution), que la quantité de bioxyde d'azote absorbée est indépendante du genre du sel, du degré de dilution de la solution et proportionnelle au poids du fer au minimum qu'elle contient.

Mais la quantité de gaz absorbée varie avec la température et avec la pression.

J'ai déjà signalé (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 89, p. 410), qu'à froid, elle peut aller jusqu'à 1 équivalent de  $\text{AzO}^2$  pour 3 de Fe ( $\text{Fe} = 28$ ,  $\text{AzO}^2 = 30$ ); c'est seulement à partir de 12° et jusqu'à 25° environ qu'elle est, comme l'a indiqué M. Peligot de 1  $\text{AzO}^2$  pour 4 Fe.

Quant à la loi de variation avec la pression, elle n'est ni celle des composés à tension de dissociation constante, ni la loi de solubilité des gaz de Dalton; elle se rapproche beaucoup de la loi de solubilité du gaz ammoniac dans l'eau. On ne saurait toutefois en conclure que le composé formé par le bioxyde d'azote



avec les sels ferreux n'est pas un composé défini. D'une part, en effet, les lois de la dissociation étudiées dans le cas d'un solide et d'un gaz ne s'appliquent pas nécessairement au cas d'un corps dissous; d'autre part, MM. Debray et Joannis dans leur étude sur la dissociation de l'oxyde de cuivre (*Compte rendu de l'Académie des sciences*, octobre 1884), ont fait ressortir l'influence de la dissolution d'un corps dissociable dans une autre substance sur la tension de dissociation de ce corps, de même qu'en mélangeant un corps étranger à un liquide volatil, la tension de vapeur de celui-ci se trouve diminuée. Il est probable que la diminution de la tension de dissociation des composés ferreux nitreux est due à la même cause, c'est-à-dire à la dissolution du composé ferreux nitreux dans un excès de la solution ferreuse.

Cette dissolution est entièrement détruite par le vide; elle perd son gaz, même à froid, dans toute atmosphère vide de bioxyde d'azote.

Elle se fait avec un notable dégagement de chaleur, savoir :

|                                                             |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| Pour l'absorption de 1 équivalent = 221,3 de $\text{AzO}^2$ |       |
| dans une dissolution de sulfate à 100 HO . . . . .          | 10°,8 |
| — chlorure . . . . .                                        | 10,9  |
| — sulfate ammoniacal . . . . .                              | 10,5  |

Elle est donc indépendante du genre du sel, et égale à 10,7 calories en moyenno.

|                                                          |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| Pour des dissolutions plus étendues, à 200 HO, elle est, |      |
| pour le sulfate . . . . .                                | 11,0 |
| — chlorure . . . . .                                     | 11,8 |
| — sulfate ammoniacal . . . . .                           | 9,5  |

Elle varie donc un peu avec le degré de dilution du sel; plus grande pour les solutions étendues de sulfate et de chlorure, plus petite pour celles de sulfate double que pour les mêmes solutions concentrées. J'ai d'ailleurs vérifié directement que la dilution d'une solution de chlorure ou de sulfate donne lieu à un dégagement de chaleur, plus grand quand la solution est chargée de bioxyde d'azote que lorsqu'elle est pure; l'inverse a lieu pour les solutions de sulfate de fer ammoniacal.

Les sels ferreux nitreux sont plus solubles que les sels ferreux purs; en d'autres termes, la présence du bioxyde d'azote augmente la solubilité des sels ferreux dans l'eau. Mais ces dissolutions en cristallisant soit par refroidissement, soit par évaporation spontanée dans une atmosphère de bioxyde d'azote, lais-

sent dégager la presque totalité du gaz qu'elles avaient absorbé et par suite, les cristaux obtenus quoique très noirs ne renferment qu'une quantité de bioxyde d'azote très faible, bien moindre que celle contenue dans les solutions correspondantes, même chaudes.

J'ai constaté en étudiant ces composés au spectroscope que le passage de la lumière solaire à travers une couche assez épaisse ou assez nitreuse de sel ferreux, quelconque d'ailleurs, donne une lumière monochromatique rouge, bornée à la partie rouge du spectre; si la solution n'est pas assez concentrée en bioxyde d'azote, le spectre d'absorption contient une bande rouge ainsi qu'une bande orange et la lumière transmise est orange.

J'ai déjà signalé (*loc. cit.*) l'action de la potasse sur les sels ferreux nitreux. Le protoxyde de fer précipité soit dans la solution nitreuse, soit dans la solution pure réduit le bioxyde d'azote et se transforme lui-même d'abord en oxyde magnétique et ultérieurement en peroxyde. Ces réactions sont accompagnées d'un notable dégagement de chaleur.

La méthode qui m'a donné les meilleurs résultats pour la détermination du bioxyde d'azote dans un sel ferreux nitreux est le dosage au moyen du chlorure d'or. De la comparaison des poids des chlorures par des quantités égales de solution ferreuse pure ou nitrée, on peut déduire la quantité de bioxyde d'azote absorbée par la solution ferreuse.

Je crois pouvoir conclure, en m'appuyant sur la constance de la proportion de bioxyde d'azote absorbée par un poids déterminé de fer, — sur la constance et le chiffre élevé de la quantité de chaleur dégagée, — en interprétant enfin la loi de dissociation comme MM. Debray et Joannis l'ont fait pour l'oxyde de cuivre, que l'absorption du bioxyde d'azote par les sels de protoxyde de fer est une véritable combinaison définie et non une dissolution.

**Action de la chaleur sur le benzylmessitylène; par M. E. LOUISE.**

Le benzylmessitylène est un hydrocarbure relativement peu stable; soumis en effet à l'action de la chaleur rouge dans les conditions que j'indiquerai plus loin, il est modifié en totalité en subissant à la fois une action déshydrogénante et une action décomposante.

Il en résulte des carbures anthracéniques de moins en moins condensés ayant pour point de départ les diméthylanthracènes correspondant au benzylmessitylène par leur richesse en carbone

jusqu'au pivot même de cette série, l'anthracène et le phénanthrène. Il se produit également des hydrocarbures plus simples dont on peut prévoir la nature et sur lesquels nous n'avons pas porté notre attention.

J'ai pyrogéné le benzylmésitylène en le dirigeant en vapeurs à la vitesse de 5 gr. par minute environ dans un tube de verre infusible rempli de pierre ponce et porté au rouge sur la grille à combustion.

La matière goudronneuse recueillie dans l'appareil de condensation et soumise à la distillation laisse passer vers 360° un liquide transparent qui se prend par refroidissement en une masse jaune cireuse; c'est un mélange d'hydrocarbures très difficiles à séparer par distillations fractionnées lorsqu'on opère sur de petites quantités.

Je ferai remarquer en passant l'absence complète de benzylmésitylène non attaqué parmi ces carbures; cela semble indiquer que la présence de groupes méthyles sur le noyau aromatique favorise singulièrement la décomposition par la chaleur. Je me suis assuré en effet que le diphénylméthane donnant dans les mêmes conditions du fluorène, résiste cependant d'une façon toute particulière à la déshydrogénation pyrogénée.

*Diméthylantracène α.* — Le mélange des hydrocarbures résultant de la distillation se dissout facilement dans le toluène bouillant; par refroidissement, il se forme une première cristallisation en feuillets minces et brillants nuancés légèrement en vert.

Ces cristaux combinés au réactif de Fritzsche donnent des lamelles colorées diversement : 1° en vert; 2° en jaune; 3° en rose violacé. Ces deux dernières qui se trouvent en moins grande quantité caractérisent le phénanthrène et l'anthracène.

Quant aux lamelles rhomboïdales vertes, elles ne paraissent pas avoir été signalées jusqu'ici et doivent indiquer la présence d'un nouvel hydrocarbure.

La deuxième cristallisation abandonnée par le toluène et combinée au réactif présente encore le même aspect; mais les lamelles vertes sont en moins grande quantité, et les dernières cristallisations ne renferment plus que de l'anthracène et du phénanthrène.

Finalement la liqueur n'abandonne plus rien, bien qu'elle con-

# E. LOUISE. — BENZYLMESEITYLENE.

tiennne encore la majeure partie du produit de la réaction. Je réserverai dans un paragraphe prochain son mode de traitement.

D'après les expériences qui précèdent, le nouvel hydrocarbure caractérisé par les lamelles vertes est moins soluble dans le toluène que l'anthracène et le phénanthrène auxquels il est mélangé; j'ai donc pu l'isoler par des cristallisations fractionnées.

Ce corps est un diméthylanthracène que je désignerai par la lettre  $\alpha$ ; sa nature et sa composition sont nettement indiquées par l'analyse, la recherche de sa densité de vapeur et l'étude de son premier produit d'oxydation, la quinone correspondante.

|                            | I      | II     |
|----------------------------|--------|--------|
| Matière employée . . . . . | 0.3205 | 0.2865 |
| Acide carbonique . . . . . | 1.09   | 0.970  |
| Eau . . . . .              | 0.196  | 0.177  |

Ce qui correspond en centièmes à :

|             | I    | II   | Calcul |
|-------------|------|------|--------|
| C . . . . . | 92.7 | 93   | 93.2   |
| H . . . . . | 6.79 | 6.86 | 6.79   |

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer dans une atmosphère d'azote à la température d'ébullition du soufre; elle résulte des données suivantes :

|                                                             |                     |
|-------------------------------------------------------------|---------------------|
| Matière employée . . . . .                                  | 0.1145              |
| Hauteur barométrique . . . . .                              | 737                 |
| Volume d'azote recueilli . . . . .                          | 13 <sup>cc</sup> .8 |
| Température à laquelle les lectures<br>sont faites. . . . . | 12 <sup>o</sup> .5  |

On trouve ainsi  $D = 7,038$ , ce qui donne pour poids moléculaire de la substance 203,26; la formule du diméthylanthracène correspond à 206.

Cet hydrocarbure se présente sous forme de lames rhomboïdales brillantes légèrement colorées en jaune vert. Il est insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther, le pétrole léger, l'acide acétique, mais se dissout assez facilement à chaud dans la benzine et le toluène. Il fond à 218-219° et peut se sublimer en feuillets incolores.

Le brome en solution sulfocarbonique l'attaque énergiquement et le transforme en dérivés bromés cristallisés de couleur jaune d'or.

Il se combine également à l'acide picrique en donnant des aiguilles rouges comme l'anthracène.

*Diméthylanthraquinone*  $\alpha$ . — Cet hydrocarbure s'oxyde facilement par l'acide chromique en solution acétique et se transforme en une quinone correspondante  $C^{16}H^{12}O^2$ .

Cette dernière est soluble dans l'alcool qui l'abandonne sous forme de cristaux en aiguilles très fines de couleur jaune clair fondant à  $170^\circ$ . Traitée par la potasse et la poudre de zinc, elle donne une teinte rouge caractéristique disparaissant par l'action de la chaleur.

*Diméthylanthracène*  $\beta$ . — Nous avons dit plus haut que le toluène, après avoir déposé sous forme de lamelles le diméthylanthracène  $\alpha$ , l'anthracène et le phénanthrène, n'abandonnait plus rien à la cristallisation, bien qu'il renfermât encore le produit principal engendré par la réaction pyrogénée. Ce dernier est en effet si soluble dans le toluène qu'il ne peut apparaître que lorsqu'on a complètement chassé ce dissolvant par une nouvelle distillation.

On recueille ainsi, au delà de  $360^\circ$ , un liquide jaune se prenant par refroidissement en une masse de même couleur.

Ce produit examiné au réactif de Fritzsche nous a présenté une apparence nouvelle; ce sont de grandes lamelles grises rhomboïdales mélangées à d'autres cristaux de forme et de couleur différentes appartenant à des hydrocarbures qui se trouvent en petite quantité. Ces grandes lamelles grises caractérisent le nouvel hydrocarbure, un diméthylanthracène dissymétrique que je désignerai par la lettre  $\beta$ . Ce composé ne peut être facilement isolé du mélange au moyen des dissolvants; mais, tous ces hydrocarbures se combinant à l'acide picrique, cette propriété m'a permis d'isoler le principal d'entre eux dont le picrate est le moins soluble de tous en solution alcoolique; il se trouvera par conséquent dans les premières cristallisations.

Pour obtenir le diméthylanthracène  $\beta$ , il suffit donc de détruire son picrate au moyen d'une solution ammoniacale tiède. Le corps solide blanc obtenu ainsi et dissous dans l'alcool bouillant cristallise par refroidissement en fines aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres. Quand l'alcool qui l'imprègne a été essoré, il constitue une masse spongieuse très légère, d'abord entièrement blanche, mais jaunissant superficiellement au contact de l'air.

Cet hydrocarbure fond à  $71^\circ$ ; il est extrêmement soluble dans le toluène et la benzine même à froid, moins soluble dans l'acide

acétique et l'alcool qui l'abandonnent cristallisé sous la forme que j'ai indiquée.

Desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

|                           | I      | II    |
|---------------------------|--------|-------|
| Matière employée. . . . . | 0.3255 | 0.336 |
| Acide carbonique. . . . . | 1.111  | 1.142 |
| Eau . . . . .             | 0.203  | 0.206 |

Ce qui correspond en centièmes à :

|   | I     | II   | C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> |
|---|-------|------|---------------------------------|
| C | 93.07 | 92.7 | 93.2                            |
| H | 6.9   | 6.8  | 6.79                            |

La recherche de la densité de vapeur a été faite au moyen de la méthode de V. Meyer dans une atmosphère d'azote à la température d'ébullition du soufre ; elle résulte des données suivantes :

|                                                          |       |
|----------------------------------------------------------|-------|
| Poids de la matière. . . . .                             | 0.092 |
| Hauteur barométrique. . . . .                            | 745.3 |
| Température à laquelle sont faites les lectures. . . . . | 14°   |
| Volume d'azote recueilli. . . . .                        | 10.8  |

On trouve ainsi 7,19, ce qui donne, pour le poids moléculaire de la substance, 207,6; le diméthylanthracène a un poids moléculaire de 206.

*Diméthylanthraquinone β.* — L'oxydation ménagée de l'hydrocarbure précédemment décrit fournit en quantité presque théorique une quinone de même condensation en carbone.

Pour faire cette préparation, on peut se servir d'acide chromique en solution acétique ou oxyder par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique.

On obtient comme produit brut une substance jaune, solide, qui est pulvérisée et traitée successivement par une solution de carbonate de potassium pour séparer les acides formés en très petite quantité, puis par l'alcool qui la débarrasse d'une quinone étrangère correspondant probablement à une trace d'un troisième diméthylanthracène.

La diméthylanthraquinone β est alors tout à fait pure ; très peu soluble dans l'alcool même bouillant, elle se dissout aisément dans le chloroforme ou l'acétone et mieux dans un mélange de ces deux dissolvants.

On obtient une cristallisation en prismes aciculaires brillants d'une belle couleur jaune. Ils fondent à 157-158° et se subliment facilement en aiguilles très déliées.

Traités par la potasse et la poudre de zinc, ils fournissent une coloration rouge intense.

Ces cristaux pulvérisés, desséchés à 100° C. ont donné à l'analyse les résultats suivants :

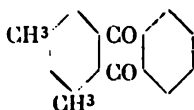
|                            | I      | II     |
|----------------------------|--------|--------|
| Matière employée . . . . . | 0.2965 | 0.2755 |
| Acide carbonique . . . . . | 0.880  | 0.82   |
| Eau. . . . .               | 0.137  | 0.129  |

Ce qui correspond en centièmes à :

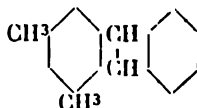
|   | I     | II   | C <sup>10</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> |
|---|-------|------|------------------------------------------------|
| C | 80.97 | 81.1 | 81.3                                           |
| H | 5.1   | 5.2  | 5.08                                           |
| O | "     | "    | 13.62                                          |

*Constitution.* — Si nous ne pouvons faire que des conjectures sur la constitution du diméthylantracène  $\alpha$  que l'on obtient toujours en petite quantité, il n'en est pas de même pour son isomère  $\beta$  qui constitue le produit principal de la réaction pyrogénée.

En effet, la quinone de ce dernier possède les mêmes propriétés physiques, point de fusion, apparence cristalline, solubilité égale dans les mêmes dissolvants qu'une diméthylantraquinone obtenue d'une façon toute différente et dont je donnerai la préparation dans une prochaine note. Celle-ci ayant assurément la constitution suivante :

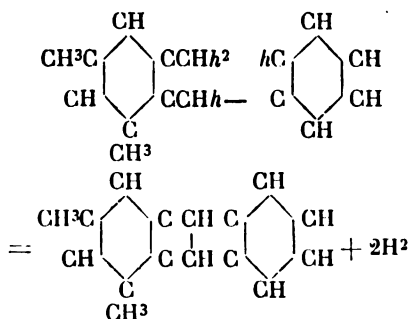


j'en conclus que le diméthylantracène  $\beta$  qui y correspond peut être représenté ainsi :

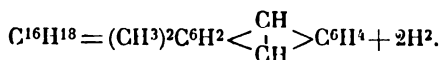


Il aurait donc été formé par une simple déshydrogénation du

est benzylmésitylène portant sur les groupes  $\text{CH}^3$  et  $\text{CH}^3$  les plus rapprochés, d'après la réaction suivante :



ou



**Note sur un nouveau mode d'essai des matières tannifères ;**  
par M. Ferdinand JEAN.

Depuis longtemps la tannerie réclame, pour l'essai des matières tannifères, un procédé assez simple et assez rapide pour permettre aux contremaîtres d'analyser les écorces, les extraits, les jus des cuves et des fosses, de façon à suivre l'absorption du tannin dans les différentes phases du tannage. Le procédé qui fait l'objet de cette note me paraît répondre à ce desideratum : en voici la description :

Au milieu d'un morceau de drap noir d'environ 20 centimètres carrés, placé sur une table un peu haute, devant une fenêtre bien éclairée, on met un disque de 0<sup>m</sup>,05 de diamètre taillé dans une feuille de papier blanc. Sur le drap noir et sur le disque de papier, on place un verre cylindrique (Becherglass) de 800 centimètres cubes et de 0<sup>m</sup>,085 de diamètre intérieur, portant un trait de jauge circulaire pour le volume de 200 centimètres cubes.

5 centimètres cubes d'une solution de perchlorure de fer, contenant par litre 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 14 grammes de perchlorure de fer, sont introduits dans le Becherglass, puis, avec de l'eau ordinaire, on complète exactement le volume de 200 centimètres cubes.

A l'aide d'une burette graduée, contenant une solution à 0<sup>r</sup>,1 0/0 de tannin pur on fait couler dans le Becherglass la solution de tannin jusqu'à ce que la tache blanche, formée par le disque de papier sur le fond noir, soit complètement éteinte par



la coloration noire, qui se produit par la réaction du tannin sur le sel ferrique.

La solution de tannin est versée goutte à goutte, tout en agitant circulairement le liquide avec une baguette de verre. L'opérateur doit se tenir debout devant la table, de telle façon que le rayon visuel tombe perpendiculairement au fond du verre sur le disque blanc. Après chaque addition de tannin, on remue rapidement le liquide, on écarte avec la baguette de verre les bulles qui peuvent masquer la vue de la tache blanche et l'on examine la solution colorée, dès que le mouvement circulaire du liquide commence à se calmer. L'opération est achevée quand la tache blanche est devenue absolument invisible.

En opérant dans ces conditions, il a fallu, pour obtenir l'extinction de la tache blanche, employer successivement 11<sup>cc</sup>,6—11<sup>cc</sup>,8—11<sup>cc</sup>,5—11<sup>cc</sup>,5—11<sup>cc</sup>,4—11<sup>cc</sup>,5—11<sup>cc</sup>,8 de solution à 0<sup>gr</sup>,1 0/0 de tannin, soit en moyenne 11<sup>cc</sup>,6 renfermant 0<sup>gr</sup>,0116 de tannin.

Sachant que la disparition de la tache blanche a lieu lorsqu'on a introduit dans la solution de perchlorure de fer 0<sup>gr</sup>,0116 de tannin, il devient très simple, en opérant d'une manière analogue à celle qui vient d'être décrite, de déterminer les acides astringents dans une matière tannifère, puisqu'il suffit de chercher sous quel volume de solution astringente la tache blanche devient invisible.

Il faut seulement avoir le soin de préparer la décoction astringente de manière à ce qu'elle renferme environ 0<sup>gr</sup>,1 0/0 d'acides astringents, afin de pouvoir opérer sous des volumes aussi semblables que possible. Cette condition est facile à réaliser en épuisant par 100 centimètres cubes d'eau des prises d'essai de 1<sup>gr</sup>,5 pour les écorces de chêne d'Europe, 1 gramme pour les écorces d'Afrique et le châtaignier, 0<sup>gr</sup>,5 à 0<sup>gr</sup>,6 pour le quebracho, 0<sup>gr</sup>,4 à 0<sup>gr</sup>,5 pour les extraits et le sumac, 0<sup>gr</sup>,25 pour le cachou.

Ce procédé permet d'évaluer à moins d'un demi pour cent près, la teneur des matières astringentes les plus diverses, *en prenant pour type et terme de comparaison le tannin pur*. Ainsi en opérant sur 1 gramme d'écorce, j'ai obtenu les titres suivants rapportés à ceux d'écorces :

| Écorce n° 1 | Écorce n° 2 | Écorce n° 3. |
|-------------|-------------|--------------|
| 12.1        | 11.5        | 10.4         |
| 12.6        | 11.4        | 10.5         |
| 12.4        | 11.4        | 10.3         |
| 12.2        | 11.6        | 10.5         |

L'opération s'effectue si rapidement, qu'on peut en quelques minutes faire 5 à 6 essais, ce qui permet de prendre la moyenne des titrages comme titre définitif.

L'acide gallique (ou les acides astringents analogues, qui ne précipitent ni l'albumine, ni la gélatine, mais donnent des colorations noires avec le sel ferrique) se rencontre toujours, dans les matières tannifères, à côté du tannin précipitable par la gélatine.

Il est important (cet acide n'ayant pas la même valeur, que le tannin, au point de vue du tannage) de pouvoir le déterminer afin de connaître le tannin fixable par la peau qui est contenu dans les écorces, les bois astringents, les extraits, les jus de tannée etc.

A l'aide d'un tour de main très simple, la détermination de l'acide gallique dans les matières tannifères peut être effectuée en suivant la même méthode que celle qui a été indiquée plus haut pour la détermination des acides astringents.

L'exemple suivant peut servir de type pour l'essai des matières tannifères lorsque l'on doit tenir compte de l'acide astringent non fixable par la peau.

On fait une solution aqueuse de la matière tannifère telle que 100 centimètres cubes de cette solution renferment environ 0<sup>gr</sup>,2 d'acides astringents. On prélève 50 centimètres cubes de cette solution, et après les avoir étendus de 50 centimètres cubes d'eau, on cherche combien il faut employer de cette solution pour faire disparaître la tache blanche formée par le disque de papier.

Si, une fois pour toutes, on a déterminé combien il faut de la solution à 0<sup>gr</sup>,1 0/0 de tannin pur, pour faire disparaître la tache blanche, il devient facile de calculer la teneur de la matière tannifère en acides astringents (tannique et gallique) puisque l'on sait à combien de milligrammes de tannin correspond l'extinction de la tache blanche.

Si, par exemple, il faut 11<sup>cc</sup>,6 de la solution à 0<sup>gr</sup>,1 0/0 soit 0<sup>gr</sup>,0116 de tannin pur et qu'on ait employé 10<sup>cc</sup>,6 de la solution astringente à analyser, on saura que 10<sup>cc</sup>,8 de la solution renferme 0<sup>gr</sup>,0116 de tannin, que 100 centimètres cubes de la solution d'un gramme d'écorce, par exemple, en renferment

$$\left( \frac{0^{\text{gr}},0116 \times 100}{10^{\text{cc}},8} \right) 0^{\text{gr}},1074, \text{ soit } 10,74 \text{ 0/0 d'acides astringents totaux (acide tannique et gallique.)}$$

Dans les 50 centimètres cubes restant des 100 centimètres cubes de la décoction astringente, on introduit environ 2 grammes de

peau en poudre, préalablement gonflée dans l'eau et exprimée dans un linge. On laisse en contact pendant deux heures, on filtre sur une toile et l'on reçoit la solution épuisée de son tannin dans un flacon jaugé 100 centimètres cubes. Après avoir lavé la peau avec de l'eau et réuni l'eau de lavage au liquide filtré, on ajoute dans le flacon jaugé 10 centimètres cubes d'une solution à 1 0/0 de tannin pur (soit un décigramme de tannin pur), puis on complète avec de l'eau le volume de 100 centimètres cubes.

Cette liqueur filtrée renferme donc 1 décigramme de tannin, plus l'acide gallique (ou l'acide astringent non fixable par la peau) qui était contenu dans la matière tannifère et dont la peau en poudre a enlevé le tannin primitif. Pour éteindre la tache blanche, il faudra donc employer un volume de cette solution moindre que celui qui aurait été nécessaire si la solution n'avait renfermé que le décigramme de tannin ajouté. La différence entre le volume de solution à 0<sup>sr</sup>,1 0/0 de tannin employé pour faire disparaître la tache blanche et le volume de solution astringente qu'il a fallu verser pour obtenir le même résultat est donc afférente à l'acide gallique.

Si, par exemple, 11<sup>cc</sup>,6 de la solution à 0<sup>sr</sup>,1 0/0 de tannin font disparaître la tache blanche et que pour obtenir le même résultat, il n'ait fallu employer que 10<sup>cc</sup>,8 de la solution astringente traitée par la peau, on saura que 10<sup>cc</sup>,8 de cette solution renferment 0<sup>sr</sup>,0116 de tannin et que 100 centimètres cubes (représentant 1 gramme de matière tannifère) en renferment  $\left(\frac{0^{sr},0116 \times 100}{10^{cc},8}\right)$  0<sup>sr</sup>,1074.

Si de ces 0<sup>sr</sup>,1074 de tannin on retranche le décigramme de tannin ajouté, on trouvera que 1 gramme de matière tannifère renferme 0<sup>sr</sup>,0074 ou 0<sup>sr</sup>,74 0/0 d'acide astringent analogue à l'acide gallique.

Dans la première opération, on a donc obtenu :

Acides gallique et tannique . . . . . 10.74

Dans la deuxième, après action de la peau :

Acide gallique. . . . . 0.74

Soit, par différence, tannin fixable par la peau : - 10.00 0/0

Les matières tannifères ne contenant, par rapport au tannin, que peu d'acide gallique, ou d'acide analogue, la détermination de cet acide serait impossible par ce procédé, si, après avoir séparé le tannin par l'action de la peau en poudre, on n'ajoutait

pas dans la solution une quantité de tannin pur suffisante pour amener la solution, privée de son tannin primitif, à renfermer environ 0<sup>gr</sup>,1 d'acides astringents.

Les seules matières astringentes qui peuvent être titrées sans addition de tannin sont le sumac et le cachou, parce que ces matières renferment une forte proportion d'acide astringent non fixable par la peau.

Si l'on a le soin d'opérer toujours dans les mêmes conditions et avec les mêmes appareils, il suffit de déterminer une fois pour toutes combien il faut employer de tannin pour faire disparaître le disque blanc. Le procédé qui vient d'être décrit ne comporte donc pas l'emploi constant d'une liqueur titrée peu stable qu'il faut vérifier souvent, comme cela est nécessaire lorsque l'on opère avec le permanganate de potasse et le carmin d'indigo ou la solution d'iode.

La solution à 1 0/0 de tannin qui sert pour la détermination de l'acide gallique est mise à l'abri des moisissures en lui ajoutant un morceau de camphre. Cette solution peut servir à faire la solution à 0<sup>gr</sup>,1 0/0 de tannin, que l'on emploie pour établir la quantité de tannin nécessaire pour éteindre la tache blanche. 10 centimètres cubes de cette solution renfermant 0<sup>gr</sup>,1 de tannin, il suffit en effet d'étendre 10 centimètres cubes de cette solution avec de l'eau de façon à en faire 100 centimètres cubes.

En résumé, le procédé qui vient d'être décrit permet d'évaluer rapidement la teneur des matières tannifères en tannin et en acide astringent non fixable par la peau.

Les matières colorantes et extractives n'exercent aucune influence sur le résultat de l'essai.

Dans un grand nombre de cas, lorsque, par exemple, il ne s'agit que de comparer plusieurs échantillons d'écorce de même nature, on peut se dispenser de déterminer l'acide gallique et l'essai peut être fait en quelques minutes.

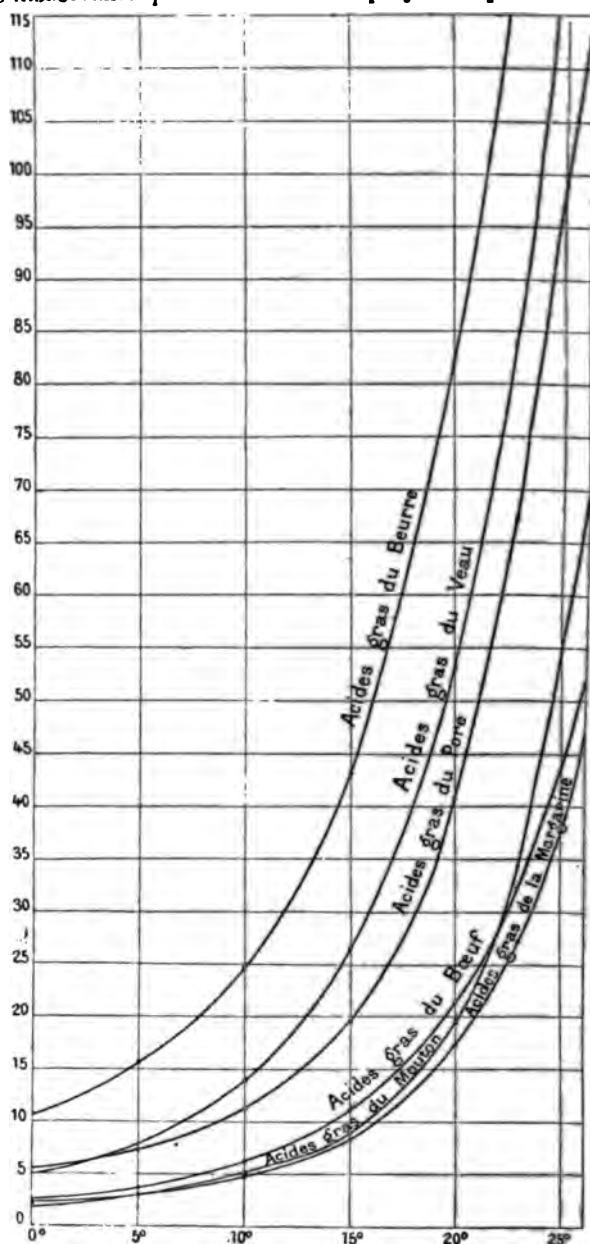
**Essais sur les matières grasses ; par MM. Ch. DUBOIS  
et L. PADÉ (1).**

#### SOLUBILITÉ DES ACIDES GRAS.

La solubilité des acides gras bruts des graisses animales, dans certains dissolvants, nous a donné des résultats qui, à notre avis, peuvent rendre quelques services dans l'analyse des matières grasses et la recherche de leurs falsifications.

(1) Voir le *Bulletin* du 5 mars 1885.

Les dissolvants que nous avons employés de préférence, sont



la benzine cristallisable et l'alcool absolu. Avec la benzine nou

n'avons pris que la solubilité à 12°; avec l'alcool nous avons étudié la solubilité de 0° à 26°. Toutes les solubilités sont rapportées à 100 grammes de dissolvant.

La marche que nous avons employée dans nos essais est la suivante :

On dissout dans l'alcool absolu, au moyen d'une douce chaleur, une certaine quantité d'acides gras bruts, bien desséchés, puis on place la solution à une température constante et connue. Au bout d'un certain temps il se forme des cristaux d'acide gras, à la condition, qui toujours doit être réalisée, que la quantité d'acide gras dissoute soit supérieure à celle que peut saturer la solution à la température de l'expérience; on ajoute alors de l'alcool jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une faible quantité de cristaux; la présence de ces quelques cristaux est la preuve de la saturation de l'alcool à cette température.

On prélève alors une certaine quantité de la solution dans un vase à extrait taré, on pèse, on chasse l'alcool au bain-marie, on sèche quelques instants à 105° et on pèse de nouveau; la perte de poids donne le poids d'alcool employé; le poids du résidu la quantité d'acides gras qui se trouvait dissoute dans ce poids d'alcool.

Si l'on admet que les différents acides gras se dissolvent comme s'ils étaient seuls, on voit que la solution alcoolique n'est réellement saturée que d'un seul acide gras; soit le moins soluble, soit celui qui, par sa quantité dans le mélange, peut saturer la solution.

Les poids d'acides gras trouvés par cette méthode expriment donc la solubilité absolue des acides gras bruts.

Dans le tableau suivant nous donnons les solubilités dans l'alcool absolu à 0°, 10° et 26° et dans la benzine à 12°.

| GRAISSES ANIMALES<br>—<br>Acides gras bruts | SOLUBILITÉ<br>dans 100 gr. d'alcool absolu<br>à |       |        | SOLUBILITÉ<br>dans 100 gr.<br>de benzine cristallisable<br>à 12° |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------|--------|------------------------------------------------------------------|
|                                             | 0°                                              | 10°   | 26°    |                                                                  |
| Mouton.....                                 | 2,48                                            | 5,02  | 67,96  | 14,70                                                            |
| Bœuf.....                                   | 2,51                                            | 6,05  | 82,23  | 15,89                                                            |
| Veau.....                                   | 5,00                                            | 13,78 | 137,10 | 26,08                                                            |
| Porc.....                                   | 5,63                                            | 11,23 | 118,98 | 27,50                                                            |
| Beurre.....                                 | 10,61                                           | 24,81 | 138,2  | 69,61                                                            |
| Margarine brute commerciale.                | 2,37                                            | 4,94  | 47,06  | 13,53                                                            |

D'après ces chiffres les solubilités des acides gras de la marga-

rine, du bœuf et du mouton sont très faibles, celles du porc et du veau sont relativement plus fortes et enfin celle du beurre est entièrement différente.

Si l'on applique à ces solubilités la formule générale donnée par Nordenskiöld

$$\text{Lg. S} = a + bt + ct^2,$$

les courbes données par cette formule se rapprochent beaucoup des courbes réelles de solubilité des acides gras. Nous avons vérifié si les solubilités données par cette courbe, concordaient avec celles trouvées par l'expérience ; nous avons toujours obtenu des différences négligeables et pouvant passer comme erreur d'expérience.

Les constantes  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour les différentes graisses sont les suivantes :

| GRAISSE                          | A       | B       | C        |
|----------------------------------|---------|---------|----------|
| Mouton .....                     | 0,39445 | 0,01419 | 0,001346 |
| Bœuf.....                        | 0,39967 | 0,03070 | 0,00077  |
| Veau .....                       | 0,60897 | 0,03093 | 0,00071  |
| Porc .....                       | 0,75051 | 0,01689 | 0,00131  |
| Beurre.....                      | 1,02572 | 0,02935 | 0,00075  |
| Margarine brute commerciale..... | 0,37475 | 0,02105 | 0,00108  |

La solubilité du beurre étant de beaucoup supérieure à celle des autres acides gras, nous pensons que pour la recherche des falsifications du beurre, il serait utile de faire la solubilité des acides gras ; on aurait ainsi des indications précieuses.

Nous étudions actuellement cette question et nous avons l'espoir que d'ici peu nous pourrions donner un procédé pratique facilement applicable pour ce dosage aussi rapide que simple.

Nous nous occupons en outre de la solubilité des graisses et de leurs mélanges ; ces divers travaux feront l'objet de notre prochaine note.

**A rectifier dans le Bulletin du 5 mars :**

Point de solidification du beurre de cacao, 29° au lieu de 30°.

Margarine brute commerciale au lieu de margarine commerciale.

Paris, 24 juillet 1885

**Note sur l'action de quelques sels de potassium et de sodium sur les sels correspondants de tétraméthylammonium ; par M. A. MULLER.**

Pour exécuter ces expériences de doubles décompositions, l'on a fait réagir des poids équivalents des sels à la température ordinaire ; le sel de tétraméthylammonium était employé en solution aqueuse. Après un certain temps, durant lequel on agitait fréquemment, le mélange était coulé dans un volume connu d'alcool absolu employé en quantité assez grande pour obtenir un mélange d'une richesse alcoolique de 94 à 95 0/0 ; après agitation énergique et dépôt de quelques heures, le mélange était filtré, le précipité lavé à l'alcool absolu et analysé ; le nombre obtenu était corrigé, d'après une expérience préliminaire, de la solubilité dans l'alcool à 95° des sels précipités.

L'on a fait aussi une série de réactions inverses consistant à faire réagir des poids équivalents des produits de la réaction directe ; voici les résultats de ces expériences :

1° *Hydrate de tétraméthylammonium*. — La solution aqueuse de ce corps peut être concentrée rapidement à feu nu jusqu'à consistance presque sirupeuse ; par refroidissement ce liquide abandonne alors des cristaux d'hydrate ou même se prend en masse. Les expériences rapportées dans le tableau suivant ont été faites en solution étendue ; les chaleurs dégagées sont calculées d'après les chaleurs de formation connues.

| Réactions.                              | Coefficients directs. | Coefficients inverses. | Chaleur dégagée (réact. directe) |
|-----------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------------|
| 2KCl en 1 h.                            | 0,109                 | "                      | + 0,1                            |
| en 18 h.                                | "                     | 0,892                  |                                  |
| en 25 h.                                | 0,119                 | "                      |                                  |
| 2NaCl en 24 h.                          | 0,227                 | "                      | + 0,1                            |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en 18 h. | "                     | 1,00                   | — 0,4                            |

2° *Monocarbonate*. — Ce corps a été obtenu en faisant réagir une molécule  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 1/10$  molécule  $\text{Ag}_2\text{O}$  sur une double molécule d'iodure dans assez d'eau très froide pour que le carbonate obtenu titre environ 2 centimètres cubes alc<sup>ques</sup> sur 5 centimètres cubes. Après analyse, on a ajouté assez de  $\text{Az}(\text{CH}_3)^4\text{HCO}_3$  pour obtenir du monocarbonate pur.

Deux expériences ont donné, pour la chaleur de formation du carbonate, les nombres 19<sup>cal</sup>,12 et 19,08 en présence de 150H<sub>2</sub>O par molécule. Je ferai remarquer ici que toutes mes chaleurs de formation, se rapportant aux carbonates doivent être augmentées de



0<sup>cal</sup>,4 et celles des bicarbonates de 1<sup>cal</sup>,2 ; cette correction est due à ce fait que CO<sup>2</sup> qui se dégage quand on traite le carbonate par HCl, emmenant avec lui du liquide sous forme vésiculaire, n'emprunte pas au liquide du calorimètre toute sa chaleur latente de vaporisation.

Voici les résultats des expériences tentées avec [Az(CH<sup>3</sup>)<sup>4</sup>]<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>:

| Réactions                       |          | Systèmes dissous         |           | Chaleur dégagée<br>(réact. directe)<br>+ 1 <sup>cal</sup> ,2 |
|---------------------------------|----------|--------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------|
|                                 |          | Coefficients<br>directs. | inverses. |                                                              |
| 2KCl                            | en 28 h. | 0,865                    | "         |                                                              |
|                                 | en 20 m. | 0,876                    | 0,117     |                                                              |
| 2NaCl                           | en 28 h. | 0,967                    | "         | 1 ,5                                                         |
| K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>  | en 24 h. | "                        | 1,00      | 0 ,7                                                         |
|                                 | en 25 m. | 0,012                    | "         |                                                              |
|                                 | en 3 m.  | "                        | 0,988     |                                                              |
| Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> | en 24 m. | 0,307                    | 0,700     | 0 ,7                                                         |

3° *Bicarbonate*. — Ce corps s'obtient en saturant à refus de CO<sup>2</sup> une solution un peu concentrée de carbonate. Ce bicarbonate peut s'obtenir cristallisé en soumettant sa solution aqueuse concentrée, étendue d'alcool et contenue dans un petit flacon ouvert, à l'action des vapeurs d'éther ordinaire contenu au fond d'un flacon à large ouverture bouchée. On obtient ainsi soit des tablettes hexagonales soit de longues aiguilles : ces cristaux paraissent appartenir au système clinorhombique; dès qu'on les sépare de leur eau-mère ils tombent en déliquescence. Le carbonate neutre ne cristallise pas dans ces conditions; le sulfate cristallise soit en octaèdres rhombiques soit en aiguilles; le chlorure donne des cristaux feuilletés.

La chaleur de formation du bicarbonate en présence de 150H<sup>2</sup>O par double molécule, a donné les nombres 20,93, 20,8, 20,93, la chaleur de formation du chlorure étant 27,5 d'après M. Thomsen (j'ai trouvé 27,54).

Dans les deux premières réactions du tableau suivant, la majeure partie du KHCO<sup>3</sup> formé était à l'état précipité; dans les autres le bicarbonate était dissous. Comme dans les tableaux précédents, les chaleurs dégagées sont calculées.

| Réactions.                      |          | Coefficients |           | Chaleur dégagée<br>(réact. directe)<br>- 1 <sup>cal</sup> ,2 |
|---------------------------------|----------|--------------|-----------|--------------------------------------------------------------|
|                                 |          | directs.     | inverses. |                                                              |
| 2KCl                            | en 27 h. | 0,935        | "         |                                                              |
|                                 | en 4 h.  | 0,953        | "         |                                                              |
|                                 | en 15 m. | 0,930        | 0,080     |                                                              |
| 2NaCl                           | en 15 m. | 0,948        | 0,011     | 1 ,4                                                         |
| K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>  | en 27 h. | 0,022        | 0,994     | 0 ,7                                                         |
|                                 | en 25 m. | 0,025        | "         |                                                              |
| Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> | en 4 h.  | 0,224        | "         | 0 ,6                                                         |

*Théorie des réactions précédentes.* — L'on sait, en général, que quand un sel en dissolution dans l'eau s'y dissocie partiellement (1), la tension de dissociation augmente quand le nombre de molécules du sel diminue dans la solution; en voici une preuve pour les chlorhydrates d'amines dont il a été question dans mes notes précédentes : une solution concentrée du chlorhydrate teintée en rouge par quelques gouttes d'une dissolution de phénolphthaléine et ensuite de NaHO étendue, est versée dans 100 à 200 fois son volume d'eau également teintée en rouge; des que les deux solutions se mélangent, il y a décoloration.

L'expérience réussit également avec  $\text{AzH}^3\text{HCl}$ , mais elle donne des résultats négatifs avec les sels alcalins et de tétraméthylammonium.

Cependant les expériences suivantes semblent montrer qu'en général la tension de dissociation de ces derniers sels, en dissolution, n'est pas rigoureusement nulle; en effet, si l'on prépare des dissolutions concentrées neutres (à la phénolphthaléine), c'est-à-dire d'une teinte rose à peine sensible, des sels alcalins, leur mélange dans une grande quantité d'eau neutre donne des changements de coloration peu visibles à froid, mais plus sensibles à chaud; les résultats suivants ont été observés vers  $90^\circ$  : avec  $\text{K}^2\text{SO}^4$ , rose peu sensible; avec  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , rose; avec KCl et NaCl rose net; avec  $\text{Az}(\text{CH}^3)^4\text{Cl}$  et  $[\text{Az}(\text{CH}^3)^4]^2\text{SO}^4$ , rose très peu sensible.

Ainsi les sels alcalins, à cause de la force de la base, se comportent vis-à-vis de la phénolphthaléine, en se dissociant, comme des sels très légèrement basiques.

Dans les doubles décompositions précédentes, l'on a toujours trouvé le précipité formé dans l'alcool exempt de sels de  $\text{Az}(\text{CH}^3)^4$ ; il ne s'est donc pas formé de sels doubles, stables dans l'alcool, dans ces expériences. Mais ces doubles décompositions n'étant en général pas complètes, il semble qu'il faille attribuer ce fait à la dissociation partielle, si faible qu'elle soit, mais *du même ordre de grandeur*, des sels mis en présence. Ceci posé, voici comment j'explique ces réactions : soient, dans la réaction directe,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  la tension de dissociation des sels mis en présence,  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$  celles des sels résultant de la double décomposition;  $a$  et  $b$  la

(1) L'énergie calorifique dissocie le sel en séparant le radical électro-négatif du radical électro-positif : ces deux radicaux s'unissent ensuite aux éléments de l'eau pour former la base libre et l'acide libre.

chaleur de neutralisation de l'acide et de la base du premier sel ( $\alpha_1$ ) par la base et l'acide du second ( $\alpha_2$ ),  $a'$  et  $b'$  les nombres analogues pour les sels  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$ ; soit alors, à un certain moment,  $x$  le coefficient de réaction directe : la vitesse de cette réaction sera

$$v_1 = K_1 \alpha_1 \alpha_2 (1 - x^2(a + b))$$

et celle de la réaction inverse,

$$v_2 = K_2 \alpha_3 \alpha_4 x^2(a' + b').$$

L'équilibre a lieu pour  $v_1 = v_2$ , ce qui donne

$$\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_3 \alpha_4} = K \frac{x^2}{(1 - x)^2}$$

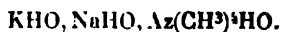
Par suite de la diminution du nombre des molécules des deux sels primitifs réagissants,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  augmentent, tandis que  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$  diminuent; cependant à cause de la stabilité des sels que l'on considère,  $\alpha_3$   $\alpha_4$  ne devient jamais négligeable vis-à-vis de  $\alpha_1$   $\alpha_2$ ; donc, dans ces réactions, l'on n'a jamais  $x = 1$ . Mais si, au commencement de la réaction, l'un des coefficients  $\alpha_1$  ou  $\alpha_2$  est négligeable devant la tension de même ordre  $\alpha_3$  ou  $\alpha_4$ ,  $x$  doit être voisin de 0 : c'est ce qui arrive pour  $H^2SO^4$  qui n'est pas sensiblement dissocié dans ses dissolutions.

Pour les réactions directes avec  $Az(CH^3)^4OH$ , l'on a  $\alpha_1 = \alpha_4 = 0$  en toute rigueur, c'est-à-dire que  $\frac{\alpha_1}{\alpha_4} = 1$ ; l'on a de plus  $a = 0$ ,  $b' = 0$  et sensiblement  $b = a'$ ; d'ailleurs  $K_1$  et  $K_2$ , qui dépendent surtout de la température, sont aussi voisins de l'égalité; dans ce cas l'on a donc simplement

$$\frac{I_2}{I_3} = \frac{x^2}{(1 - x)^2}$$

et comme l'expérience démontre que l'on a  $x < 0,5$ , il en résulte  $\alpha_2 < \alpha_3$ , c'est-à-dire que les sels alcalins sont moins dissociés que les sels de tétraméthylammonium.

En résumé, les expériences précédentes démontrent que les bases étudiées, comparées entre elles, peuvent se ranger, suivant leur force décroissante, comme suit :



Croix, juillet 1885.

**Synthèse d'une acétone au moyen d'un carbure acétylénique ;**  
par M. A. BÉHAL (1).

Le carbure dont nous sommes parti, est l'œnanthylidène. Nous l'avons préparé par la méthode de M. Rubien, au moyen de l'aldéhyde œnanthylrique. L'œnanthol traité par le perchlorure de phosphore donne du chlorure d'œnanthylène  $C^7H^{14}Cl_2$  ; celui-ci, traité par la potasse alcoolique dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux, donne l'œnanthylène chloré  $C^7H^{13}Cl$ . Ce dernier, traité en tube scellé à 140-150° par la potasse alcoolique, donne l'œnanthylidène.

Ce carbure mis en contact avec l'acide sulfurique monohydraté étendu de son volume d'eau se dissout ; la solution se colore légèrement.

La solution sulfurique étendue de vingt fois son volume d'eau est distillée en prenant la précaution de faire passer un courant d'air, car il se produit de violents soubresauts.

Le liquide distillé laisse surnager une huile incolore, d'odeur pénétrante, rappelant celle des bonbons anglais. Cette huile est décantée, puis séchée sur le chlorure de calcium. On distille alors en fractionnant ; la majeure partie passe entre 145 et 155° ; une seconde distillation laisse passer presque tout le liquide entre 145 et 150°, avec un long point d'arrêt entre 147 et 148°, la pression barométrique étant de 759<sup>mm</sup>,2.

**Le liquide analysé a donné :**

**1<sup>re</sup> analyse :**

|                           | Trouvé p. 0/0. | Calculé p. $C^7H^{14}O$ . |
|---------------------------|----------------|---------------------------|
| Matière = 0,1311          | C = 73,16      | C = 73,68                 |
| CO <sup>2</sup> = 0,3517  | H = 12,67      | H = 12,28                 |
| H <sup>2</sup> O = 0,1495 |                |                           |

**2<sup>e</sup> analyse :**

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| Matière = 0,1520          |           |
| CO <sup>2</sup> = 0,4113  | C = 73,45 |
| H <sup>2</sup> O = 0,1777 | H = 12,93 |

**3<sup>e</sup> analyse :**

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| Matière = 0,1977          | C = 73,26 |
| CO <sup>2</sup> = 0,4841  | H = 12,19 |
| H <sup>2</sup> O = 0,1977 |           |

**Le chiffre d'hydrogène des deux premières analyses est un peu**

(1) Travail fait dans le laboratoire de M. Friedel.

trop fort, l'oxygène servant à la combustion n'ayant pas été suffisamment desséché.

Ce corps est une acétone, comme l'indiquent ses réactions et son dédoublement sous l'influence des oxydants.

L'acétone réduit à peine par une ébullition prolongée le nitrate d'argent ammoniacal.

Elle ne semble rien donner avec la liqueur de Fehling.

La combinaison avec le bisulfite en solution saturée est lente à se former et a une consistance gélatineuse. Cette gelée jetée sur un filtre, desséchée à l'air, est reprise par l'alcool bouillant qui laisse, par refroidissement, déposer des lamelles cristallines. Ces dernières, séchées et exprimées à la presse, ont été analysées. A cet effet on a pris 0,1573 de la substance, qu'on a dissous dans l'eau de brome en présence du chlorure de baryum.

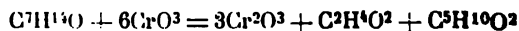
Le poids du sulfate de baryte, lavé et séché, a été de 0,1655, ce qui fait pour 100 grammes de substance 105,21 de sulfate; la théorie demande 106,88.

On a mis 2 gr. 28 de l'acétone avec une solution d'acide chromique contenant 12 grammes de cet acide pour 60 grammes d'eau dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On a porté à l'ébullition que l'on a maintenue pendant huit heures, puis on a ajouté au liquide une quantité d'acide sulfurique suffisante et on a distillé.

Le liquide qui passe à la distillation possède l'odeur de l'acide valérique; on le neutralise par la chaux à l'ébullition. On filtre, puis on traite par un courant d'acide carbonique pour se débarrasser de l'excès de chaux.

On évapore et on met à cristalliser sous une cloche à acide sulfurique.

La réaction est la suivante :



Les cristaux séparés du liquide, exprimés à la presse puis séchés à 110°, ont donné à l'analyse :

| Matière = 0,1807          | Trouvé :   | Calculé pour $\frac{C^5H^{10}O_2}{C^2H^4O^2} \text{Ca} :$ |
|---------------------------|------------|-----------------------------------------------------------|
| CO <sup>2</sup> = 0,3195  | C = 48,61  | C = 49,58                                                 |
| H <sup>2</sup> O = 0,1200 | H = 7,31   | H = 7,43                                                  |
| CaO = 0,0315              | Ca = 17,42 | Ca = 16,52                                                |

Le chiffre un peu faible de carbone et le léger excès de chaux semblent indiquer que le sel renfermait un peu d'acétate de calcium.

La solution d'où l'on avait séparé les cristaux de valérate de

calcium, traitée par 6 à 7 fois son volume d'alcool à 90°, a donné des aiguilles cristallines au bout de 24 heures.

Ces dernières, lavées à l'alcool puis traitées par l'acide sulfurique en présence d'un peu d'alcool, ont laissé percevoir nettement l'odeur d'éther acétique (1).

Ce dédoublement, sous l'influence des oxydants, permettra de donner la constitution de l'œnanthylidène, et par suite, celle de l'œnanthol; il suffit en effet de savoir quel est l'acide valérique formé.

Comme le montre le tableau suivant :

|                                                                           |                                                                              |                                                                                             |                                                                                              |                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{C}^5\text{H}_{13} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CHCl}^2 \\   \\ \text{C}^5\text{H}_{13} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH} \\     \\ \text{C} \\   \\ \text{C}^5\text{H}_{11} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\   \\ \text{CO} \\   \\ \text{C}^5\text{H}_{11} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\   \\ \text{COOH} \\   \\ \text{C}^5\text{H}_{10}\text{O}^2 \end{array}$ |
| œnanthol.                                                                 | Chlorure<br>d'œnanthylène.                                                   | œnanthylidène                                                                               | Acétone<br>synthétique.                                                                      | Acide acétique.<br>Acide valérique.                                                                      |

pour que le chlorure d'œnanthylène puisse se transformer en carbure acétylénique, il faut qu'il renferme un carbone attaché à deux atomes d'hydrogène. Le groupe aldéhydique, générateur du chlorure d'œnanthylène par substitution de  $\text{Cl}^2$  à O étant terminal, le chlorure du carbure éthylénique sera représenté par  $\text{C}^5\text{H}_{11} - \text{CH}^2\text{CHCl}^2$ , ce qui nous indique la constitution d'une partie de l'œnanthol, le reste étant donné par le résidu  $\text{C}^5\text{H}_{11}$  qui donne, lors du dédoublement de l'acétone, de l'acide valérique.

Nous nous proposons de déterminer la constitution de cet acide. Sa forme cristalline et quelques-unes de ses propriétés semblent nous faire croire dès à présent que nous avons affaire à l'acide iso-valérique correspondant à l'alcool amylique de fermentation isopropyléthylque ayant pour formule  $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ .

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

**Sur la densité de l'acide sulfurique monohydraté :**  
discussion entre MM. D. MENDELÉEFF et G. LUNGE (2).

D'après M. Mendéléeff la densité de l'hydrate  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (fusible à

(1) La quantité d'acétate était trop petite pour permettre d'en faire l'analyse.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1748, 2536 et 2711. — Voir aussi, *Corresp. russ.*; *Bull.*, t. 53, p. 109.

10°,5) à la température de 15°, rapportée au vide et à l'eau à 4°, est égale à 1,8371. Ce nombre concorde avec la valeur 1,8372 trouvée par M. Marignac en 1870 et par M. F. Kohlrausch en 1878; il diffère essentiellement de la densité 1,8384 trouvée en 1883 par MM. Lunge et Naef.

M. Mendéléef a constaté que l'addition d'une petite quantité d'eau ou d'un peu d'anhydride sulfurique augmente la densité de l'hydrate  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

T. S.

**Sur la densité de vapeur de quelques combinaisons amyliques tertiaires :** par MM. N. MENCHOUTKINE et D. KONOVALOFF (1).

Les résultats principaux consignés dans cette notice préliminaire sont mentionnés dans la correspondance russe du 3-15 mai 1884. (*Bull.*, t. 43, p. 120).

T. S.

**Sur l'attraction des molécules similaires et sur la loi de la gravitation de Newton :** par M. C. SCHALL (2).

Long mémoire de mécanique qui n'est pas susceptible d'être analysé et qui ne présenterait que peu d'intérêt pour les lecteurs du *Bulletin*.

T. S.

## CHIMIE MINÉRALE

**Sur la pinnoïte, un nouveau borate de Stassfurt ;**  
par M. H. STAUTE (3).

Ce minéral a été trouvé accompagnant la boracite dans les gisements de Stassfurt. Il est en rognons colorés en jaune, quelquefois en vert pistache, en rouge ou en gris; leur cassure est un peu fibreuse et présente des reflets irisés. La forme cristalline n'a pu être déterminée à cause de l'impossibilité d'isoler des cristaux. Densité = 2,27; dureté, 3 à 4. C'est un borate de magnésium, de la formule  $\text{Bo}^2\text{O}^3\text{Mg} + \text{H}^2\text{O}$ .

ED. W.

**Sur l'acide arsenio-vanadique ;** par M. P. FERNANDEZ (4).

Cet acide, signalé par M. Wolcott Gibbs, s'obtient en faisant bouillir une solution concentrée d'acide arsénique et d'acide vanadique pur. La solution filtrée, d'un rouge foncé, donne, par une forte concentration, des cristaux mamelonnés brillants, d'un jaune d'or, ayant pour composition  $\text{As}^2\text{O}^3\text{Va}^2\text{O}^5 + 11\text{H}^2\text{O}$ .

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1361.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 2555.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1584.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1632.

**Sur les produits de l'action du brome sur le bioxyde d'azote;  
par M. Osc. FRELICH (1).**

M. Landolt a obtenu par cette action les trois bromures  $\text{AzOBr}$ ,  $\text{AzOBr}^2$  et  $\text{AzOBr}^3$ . L'auteur a cherché à obtenir l'éther ortho-azotique  $\text{AzO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$  en traitant ce dernier bromure par l'éthylate de sodium; mais ce bromure s'est comporté comme un mélange de  $\text{AzOBr}$  et de  $\text{Br}^3$ . Il a obtenu en effet de l'éther azoteux, de l'acétate de sodium, du bromure de sodium et de l'alcool, d'après l'équation



Un nouvel examen des trois bromures de nitrosyle de Landolt a fait voir que le premier présente seul une certaine stabilité; encore la distillation le dédouble-t-elle partiellement en  $\text{AzO}$  et  $\text{Br}$ . Le dibromure et le tribromure se dédoublent totalement en brome libre et  $\text{AzOBr}$ , qui lui-même se décompose en partie. Ces phénomènes avaient déjà été constatés par Landolt (2), qui néanmoins admettait l'existence des trois bromures. L'auteur conclut, au contraire, que le dibromure et le tribromure de nitrosyle sont des mélanges.

ED. W.

**Sur les peroxydes des métaux du groupe magnésien;  
par M. R. HAASS (3).**

D'après Thenard (4), on obtient un peroxyde de zinc en ajoutant du peroxyde d'hydrogène additionné d'un peu d'acide azotique à une solution d'azotate de zinc, puis neutralisant par un alcali faible, ou bien en arrosant de l'hydrate de zinc avec du peroxyde d'hydrogène, le peroxyde abandonnait par la chaleur un peu plus de la moitié de celui du protoxyde; il y avait donc eu une suroxydation incomplète. L'auteur a repris l'étude de cette question. Il a préparé le peroxyde de zinc par ce second procédé, ou bien en dissolvant l'oxyde de zinc dans le peroxyde d'hydrogène additionné de  $\text{HCl}$  et précipitant ensuite par l'ammoniaque, au lieu d'un alcali fixe, qui aurait pu se peroxyder en partie. Les résultats obtenus sont conformes à ceux de Thenard, et on a, pour le rapport de l'oxygène de  $\text{ZnO}$  à l'oxygène fixé, 1 : 0,58 et 1 : 0,67, ce qui peut se traduire par les formules  $\text{Zn}^5\text{O}^8$  et  $\text{Zn}^3\text{O}^5$ . La sta-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **224**, p. 270.

(2) *Répertoire de chimie pure*, t. **3**, p. 245.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. **17**, p. 2249.

(4) *Traité de Chimie*, 6<sup>e</sup> édition, t. **2**, p. 232.



bilité relative de ce composé éloigne l'idée de la présence de  $H^2O^2$  retenu par l'oxyde de zinc. Du reste, le précipité avait toujours été lavé aussi longtemps que les eaux de lavages présentaient les réactions de  $H^2O^2$ . Le précipité offrait encore les caractères d'un peroxyde, même après avoir été porté à  $120^\circ$  ou après avoir été chauffé à plusieurs reprises à  $110^\circ$ , lavant chaque fois le précipité et le broyant avant de le chauffer de nouveau. L'auteur a tenté vainement de dédoubler l'oxyde  $Zn^3O^5$  en oxyde  $Zn$  et peroxyde  $ZnO^2$ .

Les résultats sont les mêmes avec le *cadmium*, avec cette différence que  $CdO$  fixe un peu plus d'oxygène que  $ZnO$ , et le produit le plus oxygéné obtenu correspondait à la formule  $Cd^4O^7$ ; ce produit offre une teinte brunâtre, même lorsqu'on a employé de l'hydrate tout à fait pur.

Avec la *magnésie*, la quantité d'oxygène fixée ne conduit qu'à la formule  $Mg^5O^6$ . La *glucine* ne s'est pas suroxydée du tout.

Le *manganèse* conduit ainsi non au peroxyde, mais à un oxyde intermédiaire  $Mn^3O^3$ , ou tout au plus  $Mn^5O^8$ . Ce résultat, tout à fait comparable à celui du zinc et du cadmium, permet de conclure à l'existence possible des peroxydes de ces métaux; leur non-production, dans les circonstances ci-dessus, ne saurait être invoquée comme argument contraire.

ED. W.

**Sur les oxydes supérieurs du cuivre; par M. GERM. KRUSS (1).**

L'auteur confirme la formule  $CuO^2.H^2O$  pour l'hydrate de peroxyde obtenu par le procédé de Thenard; mais il faut un contact prolongé avec le peroxyde d'hydrogène pour obtenir ce degré d'oxydation. En général, on obtient  $CuO^2.H^2O$ , mélangé de plus ou moins de protoxyde. Les peroxydes de zinc et de cadmium décrits par M. Haass constituent très probablement de semblables mélanges.

La liqueur bleue résultant de la dissolution, en petite quantité, de l'oxyde de cuivre dans la potasse concentrée ou en fusion abandonne lentement un précipité jaune ou jaune brun qui est un oxyde supérieur du cuivre.

ED. W.

**Sur les octosulfates; par M. Rod. WEBER (2).**

L'auteur a fait connaître autrefois les *tétrasulfates*, correspondant à l'acide sulfurique  $S^4O^{13}H^2$  (ou  $4SO^3.H^2O$ ). Il décrit aujourd'hui

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2503.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2497.

## CHIMIE MINÉRALE

d'hui des *octosulfates*, sels cristallisables et faciles à isoler. I obtient en chauffant en tubes scellés les sulfates neutres avec l'anhydride sulfurique pur et en excès. On introduit le tube renfermant les produits dans un bain-marie.

*Octosulfate de potassium*  $S^8O^{25}K^2$  (soit  $SO^4K^2.7SO^3$ ). La combinaison de  $SO^4K^2$  avec  $SO^3$  se fait rapidement; il se produit de couches, dont l'inférieure abandonne par le refroidissement de prismes à base d'apparence rectangulaire. La couche supérieure est de l'anhydride sulfurique. En ouvrant le tube et décantant la partie liquide, on isole les prismes, qu'on purifie par une nouvelle fusion suivie d'une cristallisation.

Ce sel fond à  $80^\circ$  dans l'anhydride sulfurique. Chauffé seul, perd lentement  $SO^3$  à la température d'ébullition de cet anhydride, rapidement à une température plus élevée, et laisse un résidu de bisulfate anhydre  $S^2O^7K^2$ .

On obtient de même le *sel de rubidium*  $S^8O^{25}Rb^2$ . Il se forme deux couches un peu au-dessous de  $100^\circ$ ; la couche inférieure fournit par le refroidissement des prismes semblables à ceux du sel potassique. Il en est de même du *sel de césium*  $S^8O^{25}Cs^2$ , plus fusible que celui de potassium.

Le sulfate d'ammonium se combine plus facilement à  $SO^3$  que le sel de potassium; pour le priver complètement de l'anhydride en excès sur l'octosulfate  $S^8O^{25}(AzH^4)^2$ , il faut le chauffer à  $60^\circ$  dans un tube coudé et scellé.

Le *thallium* donne aussi le sel  $S^8O^{25}Tl^2$ , qu'on purifie comme le sel d'ammonium. Ce sel forme des prismes qui paraissent isomorphes avec  $S^8O^{25}K^2$ . Avec le *sulfate d'argent*, on obtient le *bisulfate* anhydre  $S^2O^7Ag^2$ .

Quant au *sodium*, il ne donne que le bisulfate anhydre connu. Le *lithium*, dont on ne connaît pas le bisulfate, ne fournit pas non plus d'octosulfate. Les sulfates alcalino-terreux et les sulfates métalliques ne donnent pas non plus d'octosulfates. ED. W.

### Recherches sur les combinaisons ammoniochromiques;

par M. S.-M. JÖRGENSEN (1).

#### SELS LUTÉOCHROMIQUES.

*Nitrate lutéochromique.* — On mélange 80 parties de dichromate de potassium pulvérisé avec 100 centimètres cubes d'alcool et 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; la

(1) *Journal für praktische Chemie* (2) t. 30, p. 1 à 32.

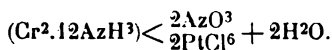
liqueur bleue ainsi obtenue est additionnée de 700 grammes de chlorure d'ammonium et de 750 centimètres cubes d'ammoniaque ( $d=0,91$ ), et le tout est abandonné dans un vase refroidi, en présence d'une atmosphère d'hydrogène. Il se dégage de l'hydrogène; quand la réaction est terminée, c'est-à-dire au bout de 18 à 24 heures, on voit au fond du vase des cristaux de chlorure d'ammonium recouverts de cristaux jaunes de chlorure lutéochromique, mais la majeure partie de ce sel reste en solution.

La solution est mélangée avec son volume d'alcool à 95 0/0: le précipité de chlorure lutéochromique est lavé à l'alcool, dissous dans l'eau tiède, et cette solution aqueuse est versée dans de l'acide nitrique concentré ( $d=1,39$ ) et bien refroidi. Le nitrate se dépose en longues aiguilles, qu'il reste à laver à l'acide nitrique, puis à l'alcool et enfin à sécher à l'air. — Quand au chlorure lutéochromique déposé pendant la préparation avec le chlorure d'ammonium, on le reprend par l'eau et on traite la solution par l'acide nitrique: on obtient ainsi une nouvelle quantité de nitrate.

Le nitrate lutéochromique ( $\text{Cr}^3,12\text{AzH}^3$ ) $6\text{AzO}^3$ , se présente en lamelles brillantes, orangées, du système quadratique, solubles dans 35-40 parties d'eau froide, peu solubles dans l'acide nitrique dilué, insolubles dans l'alcool. Une ébullition prolongée avec de l'eau le décompose avec dépôt d'hydrate de chrome. En solution aqueuse saturée, ce sel présente les réactions suivantes: acide chlorhydrique concentré et additionné d'alcool, précipité cristallin blanc jaunâtre; acides bromhydrique et iodhydrique concentrés ou acide sulfurique dilué, précipités cristallins jaunes; acide hydrofluosilicique, précipité cristallin bleu jaunâtre; sulfure d'ammonium alcoolique, précipité de fines aiguilles; chlorure de platine, précipité chamois d'aiguilles microscopiques; chlorure d'or, précipité de belles aiguilles jaunes; chlorure mercurique, précipité chamois de petits prismes; chloromercurate de sodium, précipité de petites aiguilles; oxalate d'ammonium en présence d'un excès d'ammoniaque, précipité pulvérulent jaune de chrome; hypophosphate de sodium et ammoniaque, précipité jaune clair; dithionate de sodium, précipité volumineux blanchâtre; chromate et dichromate de potassium, précipités cristallins jaunes ou orangés; iodure de potassium ioduré, précipité d'aiguilles vertes; ferrocyanure de potassium, précipité volumineux d'aiguilles blanchâtres; ferrocyanure, cobalticyanure et chromicyanure de potassium, précipités jaunâtres.

*Nitro-sulfate lutéochromique*  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3) < \frac{2\text{AzO}^3}{2\text{SO}^4}$ . — On l'obtient en précipitant une solution aqueuse du nitrate par 2 molécules d'acide sulfurique dilué, ou par un peu plus de 2 molécules de sulfate d'ammonium ; on lave le précipité d'abord à l'ammoniaque, puis à l'alcool : ce sel forme des octaèdres quadratiques microscopiques, jaunes et brillants.

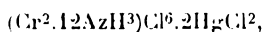
*Nitro-chloroplatinate lutéochromique*



Préparé en mélangeant des solutions aqueuses de nitrate lutéochromique et de chlorure de platine ; c'est un précipité cristallin jaune orangé, complètement insoluble dans l'alcool.

*Chlorure lutéochromique*  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$ . — Il peut être préparé soit par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool sur le nitrate, soit par la décomposition du chloromercurate  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^6.2\text{HgCl}^2$  au moyen du gaz sulfhydrique : il se présente en beaux cristaux jaunes, très solubles dans l'eau, que l'acide chlorhydrique transforme à froid et rapidement à chaud en chlorure chloropurpuréochromique. — Il se comporte avec les différents réactifs comme le nitrate.

*Chloroplatinates lutéochromiques*. — En traitant une solution étendue du chlorure précédent par le chloroplatinate de sodium, on obtient un précipité orangé, formé de tables hexagonales microscopiques, ayant pour formule  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)3\text{PtCl}^6.4\text{H}^2\text{O}$ . Si l'on ajoute du chlorure de platine à la solution acide résultant de l'action du gaz sulfhydrique sur le chloromercurate



on obtient un précipité jaune formé de longues aiguilles orangées, ayant pour composition  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^6.2\text{PtCl}^6.5\text{H}^2\text{O}$ . Enfin, si on lave ce dernier sel à l'acide chlorhydrique faible tant que le liquide de lavage se colore en jaune, on le convertit en lamelles rhombiques, microscopiques, de couleur orangé foncé, ayant pour composition  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^6.\text{PtCl}^6.2\text{H}^2\text{O}$ .

*Chloromercurates lutéochromiques*. — En ajoutant à une solution aqueuse saturée de nitrate lutéochromique, d'abord de l'acide chlorhydrique, puis du chlorure mercurique, on obtient un précipité jaune renfermant des lames et des octaèdres d'aspect régulier, et ayant pour composition  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^6.2\text{HgCl}^2$ . En

dissolvant ce sel dans une solution bouillante de chlorure mercurique, on obtient par refroidissement de longues aiguilles, de couleur chamois, ayant pour formule  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^6.6\text{HgCl}^2+2\text{H}^2\text{O}$ .

*Bromure lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)\text{Br}^6$ . — On traite une solution saturée et froide de nitrate lutéochromique par un excès d'acide bromhydrique concentré. Ce sel se dépose en lames rhombiques, microscopiques, orangées et brillantes. Il se comporte avec la plupart des réactifs comme le nitrate lui-même.

*Bromoplatinate lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3).3\text{PtBr}^6+4\text{H}^2\text{O}$ . — Précipité rouge cinabre, formé de lamelles microscopiques, obtenu en mélangeant des solutions étendues de bromure lutéochromique et de bromoplatinate de sodium.

*Iodure lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)\text{I}^6$ . — Lamelles rhombiques, brillantes, jaunes, peu solubles dans l'eau, préparées par double décomposition entre l'iodure de potassium et le nitrate lutéochromique.

*Iodosulfate lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)<\frac{\text{I}^2}{2\text{SO}^4}$ . — On traite une solution ammoniacale tiède de chlorure lutéochromique par un mélange à parties égales d'iodure et de sulfate d'ammonium : ce sel se dépose en octaèdres microscopiques.

*Sulfate lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)3\text{SO}^4+5\text{H}^2\text{O}$ . — Lorsqu'on traite le bromure lutéochromique par l'oxyde d'argent et l'eau, on obtient une solution alcaline qui renferme l'hydrate correspondant : en neutralisant cette solution par l'acide sulfurique faible et précipitant ensuite par l'alcool, on obtient le sulfate sous forme d'aiguilles jaunes longues et brillantes, assez solubles dans l'eau. Ce sel se comporte avec la plupart des réactifs comme le nitrate correspondant.

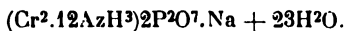
*Sulfochloroplatinate lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)<\frac{2\text{SO}^4}{\text{PtCl}^6}$ . — On l'obtient par addition de chlorure de platine à une dissolution de nitrate lutéochromique dans l'acide sulfurique : c'est un précipité orangé et brillant formé de lames hexagonales.

*Orthophosphate lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)2\text{PO}^4+8\text{H}^2\text{O}$ . — Préparé par double décomposition entre le nitrate lutéochromique et l'orthophosphate de sodium, il se présente en aiguilles jaunes et brillantes.

*Oxalate lutéochromique*  $(\text{Cr}^3.12\text{AzH}^3)3\text{C}^2\text{O}^4+4\text{H}^2\text{O}$ . — Précipi-

pité cristallin jaune, obtenu en traitant par l'oxalate d'ammonium une solution ammoniacale de nitrate lutéochromique.

*Pyrophosphate sodicolutéochromique*



On l'obtient en ajoutant à une solution étendue de nitrate lutéochromique du pyrophosphate de sodium puis de l'ammoniaque ; c'est un précipité jaune formé de lamelles hexagonales microscopiques et soyeuses.

*Ferricyanure lutéochromique*  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}$ . — Précipité orangé formé d'aiguilles microscopiques, obtenu par double décomposition entre le nitrate lutéochromique et le ferricyanure de potassium.

*Cobalticyanure lutéochromique*  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Co}^2\text{Cy}^{12}$ . — Précipité jaune, formé de prismes microscopiques.

*Chromicyanure lutéochromique*  $(\text{Cr}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cr}^2\text{Cy}^{12}$ . — Par double décomposition, entre le nitrate lutéochromique et le chromicyanure de potassium ; longues aiguilles orangées peu solubles dans l'eau.

AD. F.

## CHIMIE ORGANIQUE.

### Sur l'alcool cétylique et sur l'acide cétylacétique ;

par M. F. KRAFFT (1).

L'alcool cétylique du blanc de balcine qui fond de 45° à 47°,5 peut être transformé en acétine en soumettant avec le concours de la chaleur sa solution dans l'acide acétique cristallisable à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique. L'éther précipité et lavé par l'eau donne par la distillation dans le vide une portion bouillant de 199° à 201° sous 15 millimètres qui est la plus abondante et qui fournit l'alcool hexadécylique  $\text{C}^{16}\text{H}^{34}\text{O}$ , passant de 199° à 201° sous 15 millimètres, après saponification au moyen d'une solution alcoolique de potasse et purification par distillation dans le vide et par cristallisation dans l'alcool faible ; une seconde portion passant à 215°-225° sous 15 millimètres donne par un traitement analogue l'alcool octodécylique  $\text{C}^{18}\text{H}^{38}\text{O}$ , fusible vers 59°, bouillant à 210° sous 15 millimètres, de densité 0.8133 ; l'alcool cétylique en renferme environ 4 à 5 0/0. Ces deux alcools ont

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1627.

été ainsi obtenus par Th. Steinmann et sont identiques à ceux préparés par F. Krafft (1) au moyen des aldéhydes palmitique et stéarique.

Pour avoir l'acide correspondant à l'alcool hexadécylique, Steinmann a employé la méthode de Conrad. A une solution de 1 p. 5 de sodium dans 20 parties d'alcool absolu il a ajouté 10 parties d'éther malonique (rectifié par distillation dans le vide) et 22 parties d'iodure de cétyle préparé au moyen de l'acide iodhydrique et d'alcool hexadécylique pur. Le tout a été chauffé pendant une heure au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis débarrassé de l'alcool par distillation; le résidu auquel on a ajouté une solution concentrée de potasse, a été porté à 100°, afin de saponifier l'éther cétylmalonique; le savon a été ensuite précipité sous forme de sel de calcium au moyen d'une solution de chlorure de calcium, après l'addition de beaucoup d'eau et la neutralisation par l'acide chlorhydrique de la majeure partie de la potasse en excès. Le cétylmalonate de calcium lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther a été décomposé par l'acide chlorhydrique; ce qui a donné l'acide cétylmalonique fondant à 120-121°, et perdant facilement vers 150-180° de l'acide carbonique pour se transformer intégralement en acide cétylacétique  $C^{18}H^{36}O^2$ . Ce dernier corps se présente en lamelles brillantes fusibles à 68° et bouillant à 232° sous la pression de 15 millimètres, quand il a été purifié par distillation dans le vide et cristallisation dans l'alcool; il n'est autre que l'acide stéarique ordinaire.

G. GRINER.

**Sur quelques propriétés des amines secondaires;**

par M. WILLIBALD GEBHARDT (2).

Ce mémoire comprend l'étude de l'action des éthers isosulfocyaniques, de l'isocyanate de phényle, de l'acide sulfocyanique, de l'acide cyanique sur les amines secondaires.

I. — En faisant réagir les éthers isosulfocyaniques sur les amines secondaires, on obtient des sulfo-urées trisubstituées.

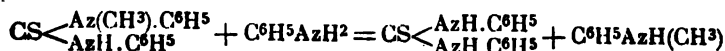
La méthyldiphénylsulfo-urée  $\begin{matrix} C^6H^5.HAz \\ C^6H^5.(CH^3).Az \end{matrix} > CS$ , s'obtient en mélangeant en proportions moléculaires la méthylaniline et l'isosulfocyanate de phényle. La masse s'échauffe, s'épaissit et finit par se solidifier. La sulfo-urée en est retirée par l'alcool bouil-

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 16, p. 1721.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 2088.

lant et purifiée par plusieurs cristallisations. Ce corps se présente sous la forme de prismes facilement solubles dans la benzine, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme et l'alcool chaud, insolubles dans l'eau; il fond à 87° et bout sans décomposition à 204-206°.

L'acide phosphorique concentré décompose à chaud la sulfourée en méthylaniline et isosulfocyanate de phényle. Avec l'aniline il se forme la sulfocarbanilide fusible à 154° et la méthylaniline en vertu de l'équation suivante :



L'éthyldiphénylsulfo-urée  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5).\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , préparée de la même façon que la précédente et au moyen de l'éthylaniline et de l'isosulfocyanate de phényle, fond à 89°.

La phénylméthyl-*p*-tolylsulfo-urée  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3).\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}.\text{C}^7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ , provient de l'action à froid de la méthylaniline sur l'isosulfocyanate de paratolyle et fond à 124°.

La phényléthyl-*p*-tolylsulfo-urée  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5).\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}.\text{C}^7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ , est obtenue au moyen de l'éthylaniline et de l'isosulfocyanate de *p*-tolyle et fond à 90°.

La phénylméthyl- $\beta$ -naptylsulfo-urée  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3).\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}.\text{C}^{10}\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ , se prépare au moyen de la méthylaniline et de l'isosulfocyanate de  $\beta$ -naptyle. Ce corps cristallise en aiguilles jaunes et fond à 127°.

La triphénylsulfo-urée  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^6\text{H}_5)_2 \\ \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , s'obtient en chauffant à 280° pendant plusieurs jours des proportions équivalentes de diphenylamine et d'isosulfocyanate de phényle et cristallise sous la forme d'aiguilles blanches, facilement solubles dans l'alcool chaud et fusibles à 152°.

II. — L'isocyanate de phényle réagit encore plus facilement que l'isosulfocyanate de phényle sur la méthylaniline, sur l'éthylaniline et sur la diphenylamine. L'auteur en opérant de la même façon que pour la préparation de la méthyldiphénylsulfo-urée a obtenu les trois urées trisubstituées suivantes :

La méthyldiphénylurée  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3).\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , cristallisant en petites aiguilles, très solubles dans la benzine, dans l'éther, dans



le chloroforme, dans l'alcool bouillant; peu solubles dans l'eau chaude et fusibles à 104° :

L'éthylphénylurée  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzHC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , cristallisant sous la forme de gros prismes fusibles à 91°;

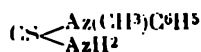
La triphénylurée, déjà obtenue par Michler (1) par une méthode différente.

III. — Par l'action de l'acide sulfoeyanhydrique sur les amines secondaires on obtient des sulfo-urées bisubstituées.

La solution aqueuse du chlorhydrate de la base additionnée d'un excès de sulfoeyanure de potassium est chauffée au bain-marie et est évaporée jusqu'à siccité. Le résidu est ensuite débarrassé de la majeure partie du chlorure de sodium avec le moins d'eau possible, puis il est épuisé par l'alcool chaud qui dissout la sulfo-urée.

L'auteur a ainsi obtenu, avec les chlorhydrates de méthylaniline et d'éthylaniline :

la méthylphénylsulfo-urée non symétrique



lamelles solubles dans l'eau bouillante et la benzine, et fondant à 107° ;

L'éthylphénylsulfo-urée  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ , fusible à 113°.

IV. — L'acide cyanique, en réagissant sur les amines secondaires, donne les urées bisubstituées correspondantes.

Lorsque l'on additionne les solutions aqueuses des chlorhydrates de méthylaniline et d'éthylaniline d'un excès de cyanate de potassium dissous dans l'eau, il se dépose de suite une huile qui est l'urée formée et qui se solidifie si le mélange est bien refroidi. L'urée est assez soluble dans l'eau; elle en est retirée par un épuisement par l'éther ou la benzine. On a ainsi obtenu :

La méthylphénylurée non symétrique  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ , fondant à 82°, soluble dans beaucoup de dissolvants, et insoluble dans l'éther de pétrole ;

L'éthylphénylurée non symétrique  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ , qui

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 9, p. 338.

par l'évaporation dans le vide de sa solution aqueuse, se dépose sous la forme de lamelles brillantes et fusibles à 62°.

Michler (1) a obtenu par un procédé différent les urées symétriques, isomères des précédentes.

G. GRINER.

Sur un nouveau mode de préparation des nitriles ;  
par M. GERHARDT KRUSS (2).

Dans le procédé imaginé par Letts, il est avantageux de remplacer le sulfocyanure de potassium par le sulfocyanure d'un métal lourd, par celui de plomb de préférence. Le sel organique de plomb qui tend à se former est décomposé par l'hydrogène sulfuré, de telle sorte que la totalité de l'acide aromatique est utilisée et transformée en nitrile. Le sulfocyanure de plomb est obtenu par la précipitation d'un sulfocyanure soluble, puis desséché ; il subit un commencement de décomposition vers la température de 190° qui est aussi celle exigée pour préparer les nitriles.

*Benzonitrile*. — L'on se place dans les meilleures conditions quand on prend les proportions qu'indique l'équation suivante :



On prend un peu plus de sulfocyanure, en raison de sa facile décomposition par la chaleur. Le mélange des deux corps bien secs est chauffé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La réaction commence à se produire lors de la fusion de l'acide benzoïque ; on élève la température jusqu'à 190° et on la maintient. On met fin à l'opération quand le dégagement de gaz diminue notablement, puis l'on distille. Le produit qui a passé est agité avec une solution de soude, ce qui le débarrasse de l'acide benzoïque ; il est ensuite repris par l'éther puis soumis à la distillation fractionnée. Le benzonitrile bout à 191°. Le rendement moyen est de 50 à 55 parties de nitrile pour 100 parties d'acide benzoïque.

*Cinnamonitrile*. — Le cinnamonitrile, qui se prépare en suivant une marche analogue, bout à 255-256°.

En abandonnant quelque temps au repos une solution alcoolique de cinnamonitrile préalablement saturée d'hydrogène sulfuré, puis additionnée d'ammoniaque, on obtient la sulfocinnamide, fusible à 112°, soluble dans l'eau et cristallisant en lamelles jaunes.

G. GRINER.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1166.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1766.

Sur l'acide  $\beta$ -m-isocymène-sulfureux ;

par MM. WERNER KELSE et N. Von CZARNOMSKI (1).

Lorsque l'on traite vers 40° l'acide  $\alpha$ -m-isocymène-sulfureux dissous dans l'eau par une solution de brome dans l'acide bromhydrique, il se produit un acide monobromé correspondant et en même temps des quantités notables d'acide sulfurique et de cymène monobromé (voir *Berichte*, t. 15, p. 39). Si l'on soumet ce dernier corps à l'action de l'acide sulfurique fumant, il se transforme en un acide bromocymène-sulfureux, qui donne au moyen de l'amalgame de sodium l'acide  $\beta$ -m-isocymène-sulfureux identique à l'acide provenant du m-isocymène, ainsi que le démontre l'étude de ses sels.

L'acide  $\beta$ -m-isocymène sulfureux traité de la même façon que son isomère par la solution de brome dans l'acide bromhydrique donne peu de  $\beta$ -cymène monobromé, mais une assez grande quantité d'un acide bromocymène-sulfureux qui cristallise de ses solutions dans l'eau ou mieux dans l'acide chlorhydrique étendu sous la forme de gros prismes brillants, répondant à la formule  $C_{10}H_7.CHSO_2H.BrSO_2H \cdot 3H_2O$ .

G. GRINER.

## Sur le safrol : par M. J. SCHIFF (2).

Le safrol s'obtient par la distillation de l'essence de *Sassafras* officinalis : la portion 228-235° refroidie à 25° abandonne des cristaux incolores, très réfringents, fusibles à 8°, répondant à la formule  $C_{10}H_{10}O^2$ . A la température ordinaire ce liquide possède une odeur forte et caractéristique ; il est neutre, inactif, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans la lessive de soude. Il bout à 232° et ce n'est qu'à partir de 320° qu'il se décompose en se résinifiant. Le sodium, l'acide chlorhydrique, le pentachlorure de phosphore, les solutions concentrées de potasse dans l'eau et dans l'alcool, l'ammoniaque, l'hydrogène naissant sont sans action sur lui ou l'attaquent à peine. Il ne décompose pas les solutions ammoniacales d'argent, ne donne aucune combinaison cristallisée avec le bisulfite de sodium. La molécule de ce corps ne renferme donc pas d'oxyhydrile ; ce n'est ni un éther, ni une aldéhyde, ni une acétone, ni un phénol. L'acide nitrique fumant, l'acide chromique l'attaquent énergiquement ; étendu de 5 fois son poids d'eau, l'acide azotique le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1748.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1936.

transforme en une résine rouge avec formation d'acide carbonique et d'acide oxalique. Une solution chaude et moyennement concentrée de permanganate de potassium décompose le safrol en acide carbonique, acide formique, acide acétique et en un produit d'oxydation intermédiaire  $(C^5H^6O^3)^x$  neutre, soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, fusible à  $59^\circ$ , et se décomposant vers  $120^\circ$ . Sous l'action du brome on obtient le corps  $C^{10}H^5Br^3O^3$  fusible à  $169^\circ$ , qu'ont déjà obtenu MM. Grimaux et Ruotte.

G. GRINER.

Sur la constitution chimique du safrol; par M. Th. POLECK (1).

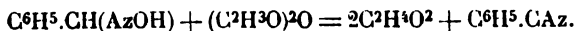
Les propriétés chimiques du safrol et en particulier son indifférence vis-à-vis des réducteurs les plus énergiques, conduisent l'auteur à admettre que, dans ce corps, l'oxygène est relié directement au carbone. Les acides formique et acétique obtenus comme produits d'une oxydation ménagée accusent la présence dans sa molécule des groupes méthyle et propyle.

On pourrait donc envisager le safrol comme étant une méthylpropylbenzine dans laquelle les 4 atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont remplacés par 2 atomes d'oxygène reliés chacun à 2 atomes de carbone. Ainsi l'on comprendrait pourquoi aucun dérivé sulfoconjugué ou nitré n'a pu être obtenu. L'étude des indices de réfraction du corps faite par M. O. E. Meyer paraît confirmer cette manière de voir.

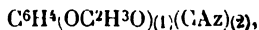
G. GRINER.

Recherches sur les aldoximes; par M. B. LACH (2).

Lorsqu'on chauffe la *benzaloxime* avec de l'anhydride acétique et qu'on distille ensuite le produit de la réaction, on recueille à  $190^\circ$  un liquide incolore qui n'est autre que du *benzonitrile*: la réaction se produit donc suivant l'équation



La *salicylaldoxime* (voy. t. 40, p. 561) fournit dans les mêmes conditions un éther acétique de la formule



liquide huileux bouillant à  $252-254^\circ$ . L'auteur l'avait précédemment considéré comme un éther diacétique.

La *paroxybenzaloxime* donne par l'action de l'anhydride

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1940.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1571.

acétique au réfrigérant ascendant, un dérivé ayant pour formule  $C^6H^4(OC^2H^3O)_1(CAz)_1$ .

Ce corps cristallise en aiguilles blanches, fusibles à  $57^\circ$ , et bout sans altération à  $265-266^\circ$ .

L'*œnanthaldoxime* est également décomposée par l'anhydride acétique avec formation d'œnanthonitrile.

Le *glyoxime*  $CH(AzOH)-CH(AzOH)$  fournit, quand on le chauffe avec de l'anhydride acétique, du cyanogène qui se dégage et un résidu de *diacétylgyloxime*  $CH(AzOC^2H^3O)-CH(AzOC^2H^3O)$ ; ce dérivé forme des cristaux solubles dans l'éther et fusibles à  $120^\circ$ ; quand on le soumet à l'action prolongée de l'anhydride acétique, il se détruit entièrement avec dégagement de cyanogène. AD. F.

**Sur quelques acétoximes de la série grasse à poids moléculaire élevé :** par M. E. SPIEGLER (1).

*Méthylnonylacétoxime*  $C^{11}H^{23}AzO$ . — Longues aiguilles incolores fusibles à  $42^\circ$ .

*Myristoxime*  $C^{27}H^{55}AzO$ . — Matière amorphe fusible à  $51^\circ$ .

*Stéroxime*  $C^{35}H^{71}AzO$ . — Corps blanc, fusible à  $62-63^\circ$ , ayant l'aspect de la stéarine.

Ces trois acétoximes ont été préparées par la méthode générale qui consiste à faire réagir l'hydroxylamine en solution alcaline sur les acétones à la température du bain-marie : au bout de quelques jours, on épuise par l'éther, qui dissout les acétoximes.

AD. F.

**Sur les homologues du thiophène ;** par MM. V. MEYER et H. KREIS (2).

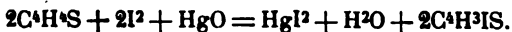
*Mono-iodo-thiophène*  $C^4H^3IS$ . — L'iode et l'acide iodique, ou mieux l'iode et l'oxyde de mercure transforment à la température ordinaire le thiophène en dérivés de substitution ; ces réactifs n'agissent au contraire sur la benzine qu'à température élevée : de là résulte un procédé de préparation des dérivés iodés du thiophène au moyen du thiophène brut (mélange de benzine et de thiophène).

Pour obtenir le mono-iodothiophène, on ajoute à du thiophène brut une fois et demie son poids d'iode, puis de l'oxyde jaune de mercure jusqu'à dissolution complète de l'iode ; on filtre pour

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1574.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1558.

éliminer l'iodure mercurique, et on soumet le liquide à la distillation fractionnée. La réaction est la suivante :



Le mono-iodo-thiophène est un liquide huileux, bouillant à 182°; il ressemble entièrement par ses propriétés organoleptiques à la benzine mono-iodée.

Le di-iodothiophène  $C^4H^2I^2S$ , préparé par le même procédé, se présente en cristaux blancs, fusibles à 40°,5.

*Ethylthiophène*  $C^4H^3S.C^2H^5$ . — On le prépare en faisant réagir le mono-iodothiophène sur le bromure d'éthyle en présence du sodium. C'est un liquide huileux, réfringent, bouillant à 132-134°; densité à 24°: 0,990.

*Propylthiophène normal*  $C^4H^3S.C^3H^7$ . — Liquide huileux, d'odeur agréable, bouillant à 157°,5-159°,5 (corr.); densité 0,974 à 16°.

*Butylthiophène normal*  $C^4H^3S.C^4H^9$ . — Liquide incolore et huileux.

*Méthylthiophène*. — Préparé synthétiquement au moyen du bromure de méthyle et du mono-iodo-thiophène, il est identique avec le *thiotolène* contenu dans le toluène commercial et décrit précédemment.

Tous les homologues du thiophène fournissent la réaction de Laubenheimer (coloration violette avec la phénanthrène-quinone en solution acétique).

AD. F.

#### Sur la nitration de quelques dérivés du thiophène;

par M. H. KREIS (1).

*Iodonitrothiophène*  $C^4H^2IS.(AzO^2)$ . — Lorsqu'on traite directement l'iodothiophène par l'acide nitrique, la réaction est extrêmement vive et la molécule est complètement oxydée. Si l'on ajoute l'acide goutte à goutte, en ayant soin de refroidir, jusqu'à ce qu'une dernière addition d'acide ne produise plus de dégagement de chaleur, on obtient de l'iodonitrothiophène; pour isoler celui-ci, on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool, en présence du noir animal. On obtient finalement des prismes jaune citron, à éclat adamantin, fusibles à 74°.

Le dibromothiophène dissous dans 5 fois son volume d'acide sulfurique peut être traité par l'acide nitrique ajouté goutte à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2073.

goutte sans qu'il soit nécessaire de refroidir le vase où s'accomplit la réaction ; quand la quantité d'acide nitrique ajoutée est suffisante, le liquide se prend en masse ; il suffit de laver à l'eau et de faire cristalliser dans l'alcool pour obtenir des cristaux jaunâtres, fusibles à  $134^{\circ}$ , et présentant la composition d'un dibromodinitrothiophène  $C^4Br^2S(AzO^2)^2$ .

AD. F.

Sur l'acide digallique : par M. C. BÖTTINGER (1).

Lorsqu'on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie un mélange d'acide ou d'éther gallique et d'acide sulfurique avec de l'acide glyoxylique ou de l'acide pyruvique, il se produit un corps très soluble dans l'eau qui est un acide digallique ; si l'on chauffe pendant plus longtemps, on obtient une matière brune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'anhydride acétique et qui paraît être un anhydride de cet acide digallique.

Il convient, pour préparer l'acide digallique, d'opérer comme il suit : 5 grammes d'éther gallique sont mélangés avec 20 grammes d'acide sulfurique concentré et pur ; on ajoute 4 grammes d'acide pyruvique et on chauffe au bain-marie. Le liquide se colore en rouge brun et perd du gaz carbonique. Lorsqu'une prise d'essai commence à donner avec l'eau une solution trouble, c'est-à-dire au bout d'une demi-heure de chauffe, on verse la masse dans l'eau, on filtre et on épuise par l'acétate d'éthyle. Le liquide abandonne par évaporation une masse amorphe, rougeâtre, hygroscopique, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, l'acide et l'anhydride acétiques, insoluble dans le chloroforme, fusible vers  $100^{\circ}$  avec décomposition, et qui est l'acide digallique  $C^{14}H^{10}O^9 + 2H^2O$ .

La solution aqueuse de ce corps donne, avec l'acétate de plomb, un précipité amorphe, gris jaunâtre, soluble dans l'acide acétique ; elle ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent, mais elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal ; elle donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue, puis un précipité bleu noirâtre ; si le chlorure est en excès, la coloration passe au vert.

L'acide chlorhydrique concentré décompose à  $200^{\circ}$  l'acide digallique avec formation d'acide carbonique, d'eau et de résines brunes. L'anhydride acétique paraît fournir vers  $100^{\circ}$  un dérivé quinti-acétylé.

L'acide digallique serait, suivant l'auteur, isomère avec le tannin.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1475.

Sur les acides sylvique et pimarique ; par M. C. LIEBERMANN (1).

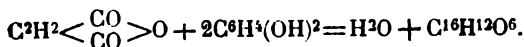
L'auteur envisage l'acide sylvique comme identique avec l'acide abiétique : il comprend sous cette dénomination l'acide cristallisé en grandes lamelles que l'on peut extraire de la colophane.

L'acide pimarique, préparé au moyen du galipot, est pour lui, isomère avec l'acide sylvique, dont il présente la composition, mais dont il diffère par sa solubilité, son point de fusion, son pouvoir rotatoire et sa forme cristalline.

Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, les acides sylvique et pimarique fournissent le même hydrocarbure ; c'est un liquide visqueux qui commence à bouillir vers 345° et qui distille pour la majeure partie à 320-330°, mais en se décomposant un peu à chaque distillation. Ce corps, qui est peut-être identique avec le colophène de Deville, devrait être représenté par l'une des formules  $C^{18}H^{16}$  ou peut être  $C^{20}H^{14}$ . AD. F.

Sur les fluorescéines de l'acide maléique ; par MM. G. LUNGE et R. BURCKHARDT (2).

Lorsqu'on chauffe pendant 2 heures à 150° un mélange d'anhydride maléique (1 moléc.) et de résorcine (2 moléc.), il se produit une résine brune, soluble dans les alcalis en jaune verdâtre. Purifiée par dissolution dans l'eau bouillante et par lavage à l'eau froide, cette matière se présente en aiguilles microscopiques qui se décomposent sans fondre au-dessus de 240° et qui ont pour composition  $C^{16}H^{12}O^6$ . Ce corps paraît avoir pris naissance suivant l'équation



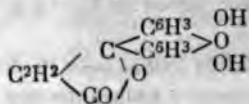
Cette *résorcine-fluorescéine* de l'acide maléique est peu soluble dans l'eau bouillante et assez soluble dans l'alcool ; sa solution alcoolique est d'un jaune rougeâtre, avec fluorescence verte ; les alcalis la font passer au rouge fuchsine avec fluorescence verte. Elle donne, avec l'acétate de plomb, un précipité amorphe ayant pour composition  $C^{16}H^8O^5Pb$  ; elle fournit, avec l'acétate de baryum et avec le nitrate d'argent des précipités amorphes ; avec les sels d'alumine, une laque rose. Suivant les auteurs,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1884.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1508.



cette fluorescéine renfermerait une molécule d'eau de cristallisation, et sa constitution serait représentée par le schéma :



L'anhydride maléique fournit par la fusion avec l' $\alpha$ -naphtol en présence d'un déshydratant (acide sulfurique ou chlorure de zinc) une matière colorante soluble dans l'alcool en jaune et dans l'ammoniaque en rouge fuchsine, avec fluorescence jaune. Il donne dans les mêmes conditions, avec le  $\beta$ -naphtol une fluorescéine soluble dans les alcalis en brun avec fluorescence bleu verdâtre; avec l'orcine, une fluorescéine soluble dans les alcalis en brun, avec fluorescence verte.

AD. F.

**Sur les matières colorantes dérivées de la résorcine;**  
par MM. P. WESELSKY et R. BENEDIKT (1).

**Diazorésorcine.** — Cette substance a été décrite autrefois par M. Weselsky (voy. t. 36, p. 490). On peut la préparer, comme l'avait indiqué cet auteur, en traitant la résorcine par l'acide nitrique saturé d'acide nitreux; il résulte des nouvelles recherches de MM. Weselsky et Benedikt qu'on obtient du premier coup un produit plus pur en substituant à ce réactif l'acide nitrique fumant.

**Diazorésorufine.** — Ce produit avait été obtenu par Weselsky en chauffant à 210° un mélange de diazorésorcine et d'acide sulfurique; on peut le préparer plus simplement par l'action des réducteurs (poudre de zinc et ammoniaque, bisulfite de sodium, glucose et carbonate de sodium, sulfate ferreux et ammoniaque) sur la diazorésorcine. Si l'on opère en solution acide (étain et acide chlorhydrique, chlorure ferreux et acide chlorhydrique), on obtient le chlorhydrate de diazorésorufine.

Si l'on fait bouillir la diazorésorufine avec de la potasse, on obtient une solution bleue, d'où les acides précipitent une matière colorante paraissant identique avec le bleu de résorcine préparé par MM. Benedikt et Julien au moyen de la résorcine et du nitrate de potassium (2).

L'acétyldiazorésorufine, obtenue en faisant bouillir la dia-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 605.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 534.

■ **Diázorésorcine** avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, cristallise en houppes orangées, qu'on peut sublimer en les chauffant avec précaution ; ce corps a pour formule  $C^{36}H^{16}Az^4O^9(C^2H^3O)^2$ .

**Bleu de résorcine fluorescent.** — On trouve sous ce nom dans le commerce une matière colorante que l'on obtient en dissolvant la diazorésorufine dans le carbonate de potassium, ajoutant du brome à la solution, et précipitant par l'acide chlorhydrique. Il résulte des analyses des auteurs que ce corps renferme 2 atomes de brome pour 6 atomes de carbone ; la formule exacte n'a pu être encore établie.

**Bleu non fluorescent.** — Lorsqu'on traite une solution alcaline de diazorésorcine par l'eau de brome (1 mol. diazorésorcine, 9 mol. KOH, 12 mol. Br) on obtient un précipité qui, après lavage et cristallisation dans l'alcool, se présente en aiguilles vertes renfermant du brome et du potassium. Ce corps donne des solutions alcooliques et sulfuriques bleues ; il teint la soie et la laine en bleu.

AD. F.

**Action du peroxyde de benzoyle sur l'amylène ;**  
par M. E. LIPPMANN (1).

Le peroxyde de benzoyle ne réagit pas sur l'amylène à la pression ordinaire ; mais si l'on chauffe à 100° en tubes scellés un mélange de ces deux corps, il se produit un peu d'hydrure d'amyle, une trace d'acide carbonique, de l'acide benzoïque, et un liquide huileux incristallisable et non distillable qui ne fournit pas à l'analyse de chiffres constants. Le liquide est dédoublé par la potasse alcoolique en acide benzoïque et en un mélange de différents corps parmi lesquels on a pu isoler et caractériser l'oxyde de diamylène.

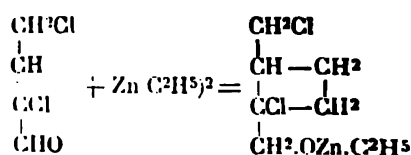
AD. F.

**Action du zinc-éthyle sur l'aldéhyde  $\alpha$ - $\gamma$ -dichlorocrotonique ;**  
par M. K. NATTERER (2).

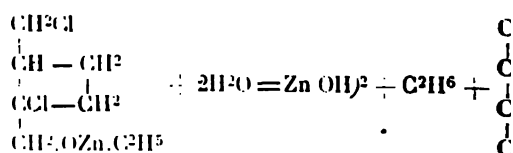
Lorsqu'on mélange à la température ordinaire de l'aldéhyde  $\alpha$ - $\gamma$ -dichlorocrotonique avec du zinc éthyle préalablement dilué dans de l'éther anhydre, ces deux corps s'unissent avec élévation de température, en laissant dégager des traces d'éthylène ; le produit de la réaction est un liquide jaunâtre et épais qui se décompose par l'eau avec dépôt d'hydrate de zinc. Lorsqu'on traite ce pro-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 559.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 567



Le composé ainsi formé se détruit par l'eau



Chauffé pendant 10 heures à 110-120° avec son poids d'acétique, l'alcool C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>(Cl)<sup>2</sup>O fournit une *acétine* C<sup>6</sup>H<sup>10</sup> liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur fruit et bouillant à 122-123° sous une pression de 760 mm.

Lorsqu'on chauffe cette acétine avec un excès d'alcool, elle est saponifiée, mais en même temps, elle perd ses atomes de chlore, et il se produit une trace d'acide organique volatile et fortement réductrice, en même temps qu'un acide non volatil qui n'a pas été isolé à l'état pur.

Si l'on chauffe l'acétine précédente à 110-120° pendant 10 heures avec le double de son poids d'acétate d'argent et d'acide acétique cristallisable, il se forme du chlorure d'acétine. On peut extraire du produit de la réaction au moyen

incolor et soluble ayant pour formule  $C^6H^{11}ClO$ . Ce corps ne perd son atome de chlore ni par l'action prolongée de l'eau de baryte, ni par l'action de l'amalgame de sodium.

Le perchlorure de phosphore convertit l'alcool  $C^6H^{10}Cl^2O$  en une chlorhydrine  $C^6H^9Cl^3$ . Ce corps est un liquide incolore et mobile, bouillant vers  $100^\circ$  sous une pression de 20 millimètres ; il n'est pas distillable à la pression ordinaire. L'eau de baryte à l'ébullition ne lui enlève que 2 atomes de chlore, en donnant un produit qui n'a pas été isolé ; la potasse alcoolique à  $110-120^\circ$  le résinifie ; le sodium lui enlève à chaud tout son chlore et fournit des produits de condensation qui n'ont pas été étudiés.

Le brome, sans action à froid sur l'alcool  $C^6H^{10}Cl^2O$ , paraît le convertir vers  $60^\circ$  en un dérivé monosubstitué  $C^6H^9Cl^2BrO$  ; ce corps n'a pas été isolé à l'état de pureté parfaite.

L'acide nitrique concentré détruit à froid l'alcool  $C^6H^{10}Cl^2O$  avec formation d'acides carbonique, oxalique, monochloracétique et de chloropicrine. Le mélange chromique et le permanganate de potassium l'oxydent également, mais en donnant des produits peu nets.

L'acide iodhydrique fumant le résinifie ; il en est de même des alcalis.

AD. F.

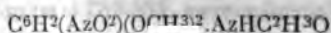
Sur les produits de la fusion de l'hydroquinone avec la soude ; par MM. L. BARTH et J. SCHREDER (1).

La fusion de l'hydroquinone avec un excès de soude caustique fournit comme produits principaux : une trioxybenzine isomérique avec la phloroglucine et avec le pyrogallol, l'oxyhydroquinone, une dihydroquinone, enfin un nouvel hexaoxydiphényle. Pour séparer ces corps, on opère comme il suit : le produit brut de la fusion est repris par l'eau acidulée d'acide sulfurique, et la solution filtrée épuisée par l'éther. Le résidu de l'épuisement de l'éther est redissous dans l'eau, et la solution aqueuse filtrée, décolorée par un peu de sous-acétate de plomb, est soumise à la précipitation, d'abord par l'acétate de plomb en solution très faiblement acide, puis par le sous-acétate. Le premier précipité renferme l'oxyhydroquinone et l'hexaoxydiphényle ; le dernier contient la dihydroquinone. Il ne reste plus qu'à décomposer les précipités plombiques par l'hydrogène sulfuré. On sépare l'oxyhydroquinone de l'hexaoxydiphényle par des cristallisations méthodiques dans l'alcool amylique, dans l'éther et dans l'eau.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 589.

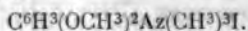
précipité jaunâtre avec  $\text{HgCl}_2$ ; elle réduit l'azotate d'argent et donne avec  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  un précipité de lamelles verdâtres brillantes, solubles dans l'eau avec une couleur rouge.

L'amidodiméthylhydroquinone se dissout dans l'anhydride acétique avec une vive réaction; en faisant bouillir la solution, puis en la traitant par l'eau, on en sépare un précipité brun, cristallisable dans l'eau en écailles nacréées, solubles dans l'alcool, la benzine, etc., fusibles à  $91^\circ$ . C'est le dérivé acétyl  $\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2\text{AzHC}^2\text{H}^3\text{O}$ . Celui-ci se dissout dans l'acide nitrique fumant et se transforme en dérivé nitré



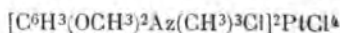
qui se dépose lentement et qui, recristallisé dans l'eau, se présente en flocons jaunes; dans la benzine, en aiguilles mamelonnées qui fondent à  $164^\circ$ .

*Iodure de diméthylhydroquinone-triméthylammonium*



— On chauffe le dérivé amidé à  $150^\circ$  avec son poids d'iodure de méthyle et un peu d'alcool méthylique. On distille ensuite ce dernier, on lave le résidu avec de l'alcool absolu et on le fait cristalliser dans l'eau. L'iodure se dépose par le refroidissement en aiguilles fusibles à  $202^\circ$ , peu solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans la benzine, le chloroforme et la ligroïne.

L'hydrate  $\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2\text{Az}(\text{CH}_3)^3\text{OH}$ , préparé en traitant l'iodure par l'oxyde d'argent humide, cristallise dans le vide en aiguilles limpides, extrêmement solubles. Le chlorure est également en aiguilles très solubles et fond à  $172^\circ$ . Le chloroplatinate



est un précipité cristallin jaune.

DÉRIVÉS SULFOCARBAMIQUES DE L'AMIDODIMÉTHYLHYDROQUINONE. —

L'urée mixte  $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  se précipite lentement d'une solution alcoolique d'amidodiméthylhydroquinone, additionnée à chaud d'un excès de phénylsénévol. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques blanches, insolubles dans l'eau, fusibles à  $137^\circ$ .

*Sulfo-urée*  $\text{CS}[\text{AzH.C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2]^2$ . — On fait bouillir pendant quelques heures au bain-marie une solution alcoolique d'amidodiméthylhydroquinone, additionnée de son équivalent de potasse,

n'est pas en excès, des aiguilles vert bleuâtre, qui constituent la quinhydrone correspondante.

Cette *diquinhydrone*  $C^{24}H^{16}O^8$  est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se décompose avant de fondre. Mise en suspension dans l'eau et traitée par un excès de chlorure ferrique, elle se convertit en *diquinone*  $C^{12}H^6O^4$ .

Pour préparer ce dernier corps, il convient de traiter une solution bouillante de dihydroquinone par un excès de chlorure ferrique; le liquide laisse, par refroidissement, déposer de fines aiguilles jaunes, fusibles vers 186-187; ce corps s'altère quand on le soumet à des cristallisations répétées dans l'alcool ou dans l'eau.

AD. F.

#### Sur quelques dérivés de la diméthylhydroquinone;

par M. A. BAESSLER (1).

AMIDODIMÉTHYLHYDROQUINONE  $C^6H^3(OCH^3)^2AzH^2$ . — M. Mühlhausen a obtenu ce corps en réduisant la nitrodiméthylhydroquinone par l'étain et HCl (t. 37, p. 169). La réduction a lieu plus aisément par l'amalgame de sodium en solution maintenue acide (si la solution est alcaline, on obtient principalement l'azodiméthylhydroquinone). On fait agir l'amalgame de sodium, ajouté peu à peu, sur une solution alcoolique de nitrométhylhydroquinone additionnée d'acide acétique, jusqu'à ce qu'il se dépose des aiguilles rouges sur les parois du vase. On distille l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu et on agite la solution avec de l'éther et on évapore ce dernier, qui laisse un mélange de cristaux jaunes et de cristaux rouges. On épuise ce mélange par l'alcool faible et bouillant, qui laisse l'azo- et l'hydrodiméthylquinone et dissout le dérivé amidé. On purifie ce dernier en le convertissant en chlorhydrate, et on décompose ce sel par la potasse.

L'amidodiméthylhydroquinone se précipite en flocons nacrés blancs; elle est très altérable et se colore en brun à l'air. Elle fond à 81-82°, est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone. L'alcool bouillant l'abandonne en cristaux bruns; la ligroïne, en lamelles argentées. Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles blanches, efflorescentes; le *chloroplatinate* est un précipité brun.

La solution aqueuse de l'amidodiméthylhydroquinone donne un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2118.

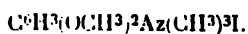
précipité jaunâtre avec  $\text{HgCl}_2$ ; elle réduit l'azotate d'argent et donne avec  $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-$  un précipité de lamelles verdâtres brillantes, solubles dans l'eau avec une couleur rouge.

L'amidodiméthylhydroquinone se dissout dans l'anhydride acétique avec une vive réaction; en faisant bouillir la solution, puis en la traitant par l'eau, on en sépare un précipité brun, cristallisable dans l'eau en écailles nacrées, solubles dans l'eau l'alcool, la benzine, etc., fusibles à  $91^\circ$ . C'est le dérivé acétylé  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{AzHC}^2\text{H}^3\text{O}$ . Celui-ci se dissout dans l'acide nitrique fumant et se transforme en dérivé nitré



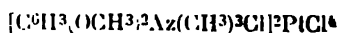
qui se dépose lentement et qui, recristallisé dans l'eau, se présente en flocons jaunes; dans la benzine, en aiguilles inamelonées qui fondent à  $164^\circ$ .

*Iodure de diméthylhydroquinone-triméthylammonium*



— On chauffe le dérivé amidé à  $150^\circ$  avec son poids d'iodure de méthyle et un peu d'alcool méthylique. On distille ensuite ce dernier, on lave le résidu avec de l'alcool absolu et on le fait cristalliser dans l'eau. L'iodure se dépose par le refroidissement en aiguilles fusibles à  $202^\circ$ , peu solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans la benzine, le chloroforme et la ligroïne.

L'hydrate  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{Az}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , préparé en traitant l'iodure par l'oxyde d'argent humide, cristallise dans le vide en aiguilles limpides, extrêmement solubles. Le chlorure est également en aiguilles très solubles et fond à  $172^\circ$ . Le chloroplatinate



est un précipité cristallin jaune.

DÉRIVÉS SULFOCARBAMIQUES DE L'AMIDODIMÉTHYLHYDROQUINONE. —

L'urée mixte  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \\ \text{AzH.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  se précipite lentement d'une solution alcoolique d'amidodiméthylhydroquinone, additionnée à chaud d'un excès de phénylsénévol. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques blanches, insolubles dans l'eau, fusibles à  $137^\circ$ .

*Sulfo-urée*  $\text{CS}[\text{AzH.C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]$ . — On fait bouillir pendant quelques heures au bain-marie une solution alcoolique d'amidodiméthylhydroquinone, additionnée de son équivalent de potasse,

avec un excès de sulfure de carbone. On verse ensuite le produit dans de l'eau additionnée de HCl, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool dilué bouillant : la sulfo-urée se dépose par refroidissement en aiguilles microscopiques. Elle fond à 109°. Elle se dissout peu dans l'alcool froid, très peu dans le sulfure de carbone et dans l'eau.

$\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2.\text{Az}$   
 AZODIMÉTHYLHYDROQUINONE  $\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2.\text{Az}$

— On effectue la réduction du dérivé nitré par l'amalgame de sodium en le dissolvant dans l'alcool légèrement ammoniacal. La réaction est énergique, et on obtient par le refroidissement de la solution un dépôt de cristaux rouges. Pour obtenir le reste du produit, on distille l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu et on agite avec de l'éther. Le résidu de la solution étherée, épuisé par l'alcool très faible bouillant pour éliminer le composé nitré non attaqué, est formé de cristaux rouges, mélangés d'un corps blanc, sans doute le dérivé hydrazoïque. Ce corps se dissout dans HCl étendu, qui laisse le composé azoïque pur. Celui-ci cristallise dans l'alcool en belles aiguilles rouges, fusibles à 140°.

On peut aussi obtenir ce corps en réduisant le dérivé nitré par la poudre de zinc, après l'avoir dissous avec son poids de potasse dans l'alcool. On ajoute peu à peu le zinc, jusqu'à ce que la solution se décolore par l'ébullition; par la filtration à l'air, la solution rougit de nouveau et abandonne une partie de l'azo-dérivé par le refroidissement; on achève comme dans l'opération précédente.

L'azodiméthylhydroquinone est soluble dans l'alcool absolu, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'aniline, moins soluble dans la ligroïne et dans l'alcool aqueux. Elle se dissout dans HCl concentré avec une couleur bleue qui persiste après dilution; dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , avec une couleur violette qui vire au bleu, puis au vert; si on ajoute de l'eau à la solution quand elle est violette, on en sépare de nouveau le composé azoïque.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome à sa solution alcoolique, il se sépare une masse cristalline de *dibromazodiméthylhydroquinone*  $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{Br}^2\text{Az}^2\text{O}^1$ , corps peu soluble dans l'alcool, soluble dans la benzine et le chloroforme, fusible à 210°.

$\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2.\text{AzH}$   
*Hydrazodiméthylhydroquinone*  $\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2.\text{AzH}$

— C'est évidemment le composé incolore produit en même temps que le



à l'aide de l'hespéridine) avec quatre parties de bicarbonate de potassium et quatre parties d'eau à 130° en tubes scellés (le carbonate ammonique n'a pas fourni de bons résultats). Le produit de la réaction, traité par HCl étendu, a été agité avec de l'éther; la solution étherée a été agitée à son tour avec une solution de  $\text{CO}^2\text{NaH}$ , pour lui enlever l'acide et laisser la phloroglucine non transformée. L'acide remis en liberté est de nouveau repris par l'éther et cristallise après distillation de ce dernier. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans la benzine, peu soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le décompose brusquement en  $\text{CO}^2$  et phloroglucine. Il cristallise avec une molécule  $\text{H}^2\text{O}$ , qui se dégage rapidement à 100°; mais il se dégage en même temps un peu d'acide carbonique. Il ressemble par son aspect à l'acide gallique; la potasse le colore en brun au contact de l'air. Le chlorure ferrique produit la coloration bleue, qui devient bientôt brune. Les sels de plomb et d'argent sont des précipités blancs. Les sels alcalino-terreux sont solubles; leur solution se décompose par l'évaporation à chaud.

La phloroglucine préparée avec la résorcine (procédé Barth et Senhofer) renferme toujours de la dirésorcine qui, dans le procédé de carbonatation ci-dessus, fournit un acide carboné tout à fait insoluble dans l'eau, l'acide *dirésorcine-dicarbonique*  $\text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})_2.\text{CO}^2\text{H}$ . Celui-ci est peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther. Il ne se décompose qu'au delà de 300°, sans fondre. Son sel de baryum  $\text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^2\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}$  forme des aiguilles brillantes, solubles dans l'eau, perdant  $5\text{H}^2\text{O}$  à 100° et le reste à 150°. Le sel de potassium  $\text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^2\text{K}^2$  se dépose en fines aiguilles blanches lorsqu'on traite la solution de l'acide dans la potasse par un courant de  $\text{CO}^2$ . Le sel d'argent  $\text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^2\text{Ag}^2$  se précipite en flocons blancs.

La formation facile de cet acide et son insolubilité dans l'eau offre un moyen de purifier la phloroglucine préparée à l'aide de la résorcine, l'acide carboné de la phloroglucine se dédoublant par l'évaporation à chaud de sa solution aqueuse.

Les auteurs n'ont pas pu établir avec certitude si la carbonatation de la phloroglucine produit en même temps un acide dicarboné.

En cherchant à obtenir l'éther de l'acide phloroglucine-carbonique,

Les auteurs ont obtenu la *diéthylphloroglucine*  $C^6H^3.OH.(OC^2H^5)^2$ , qui cristallise dans l'alcool faible ou dans l'eau en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 75°. Elle distille sans décomposition et peut être entraînée par la vapeur d'eau.

Cette diéthylphloroglucine, qu'on obtient directement en traitant par HCl une solution alcoolique de phloroglucine, permet d'arriver aisément à la *triéthylphloroglucine*  $C^6H^3(OC^2H^5)^3$  par l'action de l'iodure d'éthyle et de la potasse alcoolique. Ce corps distille avec la vapeur d'eau et passe sous forme d'une huile qui se concrète rapidement. Il se dépose en cristaux fusibles à 43° lorsqu'on ajoute de l'eau à sa solution alcoolique.

La triéthylphloroglucine n'est pas identique avec la trioxéthylbenzine, qu'on obtient par le dédoublement de l'acide triéthoxybenzoïque dérivé de l'esculétine. Cette trioxéthylbenzine en effet fond à 34° (non à 57°, comme cela avait été indiqué par erreur). Comme il ne peut en exister que trois, celle-ci ne peut donc être que le dérivé éthylé de l'oxyhydroquinone, à laquelle, par suite, il faut aussi rapporter l'esculétine.

ED. W.

#### Sur les acides octodécyl et nonodécyl-carboniques ;

par M. A. SCHWEIZER (1).

L'auteur a préparé à l'état de pureté l'*acide arachique*  $C^{20}H^{40}O^2$ , en opérant de la manière suivante : on saponifie l'huile d'arachide par la potasse ; on décompose par l'acide chlorhydrique les sels de potassium obtenus ; le mélange des divers acides gras ainsi produits est lavé à l'eau, et exprimé à la presse ; enfin le résidu est dissous dans l'alcool et traité par un courant de gaz chlorhydrique. Les éthers formés se séparent à la surface du liquide sous la forme d'une couche huileuse, qui, après lavage, est fractionnée dans le vide. Il passe d'abord du *palmitate d'éthyle* ; puis on recueille à 295-298° sous une pression de 100 millimètres de l'*arachate d'éthyle* ; ce composé se prend en cristaux fusibles à 49°,5. En substituant dans cette préparation l'alcool méthylique à l'alcool ordinaire, on obtient l'*arachate de méthyle*, fusible à 53°, et bouillant à 284-286° sous 100 millimètres ; l'emploi de ce dernier doit être préféré, car l'éther éthylique se décompose partiellement par la rectification en donnant de l'éthylène et du gaz carbonique. Il suffit de saponifier

(1) *Archiv der pharmacie* [3], t. 22, p. 753.

l'un ou l'autre de ces éthers par l'acide sulfurique pour avoir enfin l'acide arachique en cristaux fusibles à 75°,5.

L'auteur a d'un autre côté préparé l'acide *nonodécylcarbonique*  $C^{19}H^{39}.CO^2H$ , qu'il a trouvé absolument identique avec l'acide arachique naturel. Il a opéré comme il suit : l'aldéhyde stéarique, obtenue par la distillation sèche à pression réduite d'un mélange de stéarate et de formiate de baryum, a été chauffée pendant quinze jours à l'ébullition avec un excès d'acide acétique cristallisable et de la poudre de zinc. On a obtenu ainsi l'acétate d'octodécyle, fusible à 31°, et bouillant à 218-220° sous une pression de 15 millimètres. Saponifié par la potasse alcoolique, cet éther fournit l'alcool octodécylique, fusible à 58°, et distillable sans altération dans le vide. Cet alcool a été transformé en iodure par l'action simultanée de l'iode et du phosphore à chaud ; l'iodure cristallise en petites lamelles brillantes, fusibles à 42-43°, solubles dans la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole. Chauffé avec du sodium, de l'alcool et de l'acétylacétate d'éthyle, cet iodure se transforme en éther octodécylacétylarélique ; cet éther n'a pas été isolé à l'état de pureté, mais bien saponifié immédiatement par la potasse ; il ne reste plus qu'à précipiter par le chlorure de baryum le produit de la saponification, et à décomposer enfin le sel barytique par HCl pour obtenir l'acide nonodécylcarbonique normal. Cet acide a été identifié par ses propriétés physiques, ainsi que par celles de ses éthers méthylique et éthylique, avec l'acide arachique naturel.

L'acide octodécylcarbonique (ou nonodécylique normal) a été préparé au moyen de l'iodure d'octodécyle ; on chauffe cet iodure à 120° avec du cyanure de mercure ; on reprend le produit par l'éther, et on saponifie par la potasse alcoolique le résidu de l'évaporation de l'éther. Il ne reste plus qu'à précipiter par le chlorure de baryum le produit de la saponification, et à décomposer par l'acide chlorhydrique le sel barytique ainsi formé, pour obtenir le nouvel acide en lamelles argentines fusibles à 68°,5, et distillables sans altération à 297-298° sous 100 millimètres.

Le sel d'argent  $C^{19}H^{37}O^2Ag$  s'obtient à l'état amorphe par double décomposition ; on peut le faire cristalliser dans l'alcool bouillant. Les sels de calcium et de baryum forment des cristaux microscopiques ; le sel de cuivre  $(C^{19}H^{37}O^2)^2Cu$  forme des cristaux d'un bleu verdâtre.

AD. F.

Sur un nouveau bleu de résorcine ; par MM. R. BENEDIKT et P. JULIUS. (1)

Lorsqu'on chauffe à 130° un mélange de résorcine (55 gr.) et de nitrate de sodium (18 gr.), il se fait une vive réaction : il se dégage de l'ammoniaque, et la masse se solidifie en une masse bleue. Purifiée par dissolution dans l'eau et précipitation par le chlorure de sodium, cette matière colorante se présente en cristaux indistincts à éclat cuivré ; elle est peu soluble dans l'alcool qu'elle colore en bleu avec fluorescence verte, insoluble dans l'éther. Elle se dissout en bleu dans l'acide sulfurique.

Traité par la poudre de zinc en solution alcaline, ce composé se décolore, mais la solution filtrée reprend rapidement la coloration bleue primitive si on l'abandonne en présence de l'air. AD. F.

Sur quelques éthers mixtes de la résorcine ; par M. G. SPITZ (2).

*Méthyléthylrésorcine*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < OCH^3 \\ < OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ . — On chauffe à 160-170° un mélange en proportions moléculaires de méthylrésorcine, d'éthylsulfate de potassium et de potasse caustique ; on reprend le produit par l'eau, on acidule par l'acide sulfurique, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. La méthyléthylrésorcine est un liquide incolore, bouillant à 216°, insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine, le chloroforme.

*Méthylpropylrésorcine*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < OCH^3 \\ < OC^3H^7 \end{smallmatrix}$ . — Même préparation, au moyen de la méthylrésorcine et du propylsulfate de potassium. Liquide incolore et huileux, bouillant à 226°.

*Méthylisobutylrésorcine*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < OCH^3 \\ < OC^4H^9 \end{smallmatrix}$ . — Liquide incolore, oléagineux, bouillant à 234°.

*Méthylisoamylrésorcine*. — Elle bout à 236-237°. AD. F.

Sur la décomposition du benzonitrile par l'acide sulfurique fumant ; par M. FR. GUMPERT (3).

Lorsqu'on traite 10 grammes de benzonitrile refroidi dans la glace par 7 grammes d'acide sulfurique fumant, le produit ne tarde pas à se solidifier ; au bout de 24 heures on lave à l'eau, et

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 534.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 488.

(3) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 87.

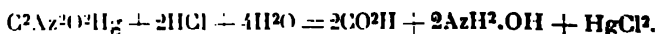
on fait cristalliser dans le toluène et dans la benzine. On obtient ainsi de la *dibenzamide*  $C^{14}H^{14}AzO^2$ , fusible à  $148^\circ$ .

Les eaux-mères de la dibenzamide donnent par l'addition d'ammoniaque un précipité blanc, formé de cristaux fusibles à  $105^\circ$ , et constitués par l'oxyde de dibenzinide  $[C^6H^5 \cdot C(AzH^2)]_2O$ , décrit en 1878 par Pinner et Klein.

AD. F.

**Recherches sur le fulminate de mercure ;**  
par M. A. EHRENBERG (1).

Lorsqu'on traite le fulminate de mercure par l'acide chlorhydrique, en présence de l'eau, il se dégage des traces d'oxyde de carbone, et il se produit de l'acide formique et de l'hydroxylamine, suivant l'équation quantitative :



L'acide chlorhydrique gazeux et parfaitement sec décompose le fulminate de mercure, en suspension dans l'éther absolu et refroidi à  $0^\circ$ , avec formation de chlorure mercurique ; si l'on évapore la solution étherée, elle laisse d'abord déposer quelques cristaux, puis elle se décompose brusquement avec explosion, et cela, soit qu'on fasse l'évaporation au bain-marie, soit qu'on opère à froid, dans le vide ou à la pression ordinaire.

Si l'on traite la solution étherée par de l'ammoniaque aqueuse, en refroidissant à  $0^\circ$ , le liquide aqueux prend une coloration jaune, puis laisse déposer une matière amorphe jaune, et au bout de 24 heures des cristaux blancs, légèrement jaunâtres, qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, présentent la composition  $C^3H^4Az^2O^2$ . Ce composé est neutre, et se dissout sans altération dans la soude et dans les acides chlorhydrique et nitrique ; il donne avec le nitrate d'argent des aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante, inaltérables à la lumière, ayant pour formule  $(C^3H^4Az^2O^2)^2AzO^2Ag$ , et avec le sulfate de cuivre ammoniacal un précipité pulvérulent, bleu clair, insoluble dans l'eau bouillante, et ayant pour composition  $(C^3H^4Az^2O^2)^2CuO(AzH^2)^2$ . Peut-être faut-il envisager le corps  $C^3H^4Az^2O^2$  comme une *fulminuramide*  $C^3H^2Az^2O^2 \cdot AzH^2$ .

Le liquide ammoniacal d'où s'est déposée la fulminuramide, privé d'ammoniaque libre par ébullition, puis sursaturé par l'acide sulfurique, abandonné à l'éther une masse d'un blanc jaunâtre. Ce produit, traité par de petites quantités d'éther, se divise en

(1, *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 38 à 68.

deux portions, l'une très soluble dans ce liquide, l'autre peu soluble.

La portion très soluble dans l'éther est une masse sirupeuse, jaunâtre et incristallisable; traitée par l'ammoniaque à 0°, elle donne des cristaux solubles dans l'eau et ayant pour composition  $C^3H^7Az^3O^3$ ; ce composé donne avec les sels d'argent et de plomb des précipités blancs, et avec les solutions ammoniacales de cuivre un précipité vert grisâtre; peut-être doit-on l'envisager comme le sel ammoniacal d'un acide amidofulminurique

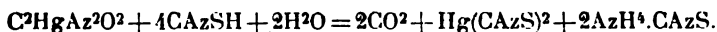


La portion peu soluble dans l'éther étant reprise par l'alcool éthéré donne un résidu insoluble formé de chlorure d'ammonium; en évaporant la solution alcoolo-éthérée et en faisant cristalliser le résidu dans l'alcool, on obtient une poudre blanche, ayant pour formule  $C^3H^5Az^3O^3$ . Ce corps, appelé par l'auteur acide *isofulminurique* est infusible, et brûle avec une flamme jaune; sa réaction est acide; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son sel d'argent  $C^3H^5Az^3O^3Ag$  cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches, inaltérables à la lumière, et détonant par la chaleur; le sel d'ammonium  $C^3H^5Az^3O^3.AzH^4$  forme des prismes rhombiques, très solubles dans l'eau; le sel de baryum  $(C^3H^5Az^3O^3)^2Ba$  se présente en petites lames rhombiques peu solubles dans l'alcool et dans l'eau froide.

Le fulminate de mercure se dissout dans l'acide sulfocyanique avec dégagement de gaz carbonique; la solution renferme du sulfocyanate de mercure, du sulfocyanate d'ammonium, et une combinaison de ces deux sels décrite autrefois par Fleischer (1) et par Philipp (2) et qu'on peut représenter par la formule



L'équation de la réaction entre le fulminate de mercure et l'acide sulfocyanique est donc la suivante :

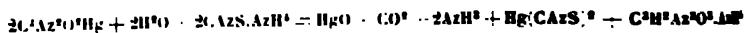


Si l'on traite le fulminate de mercure par une solution de sulfocyanate d'ammonium maintenue à 60°, il se dégage de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, et la solution filtrée donne par éva-

(1) *Ann. chem. pharm.* t. 179, p. 225.

(2) *Ann. chem. pharm.* t. 180, p. 341.

poration une masse hygroscopique, puis se dédouble par une série de cristallisations en sulfo-cyanate de mercure et fulminure d'ammonium; la réaction peut être exprimée par l'équation



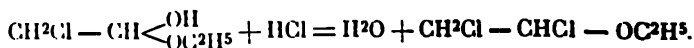
AD. F.

**Recherches sur l'éther dichloré; par M. K. NATTERER (1).**

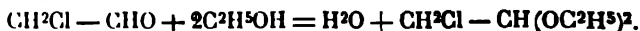
Lorsqu'on chauffe l'éther dichloré  $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{OC}^2\text{H}^5$  en tubes scellés à  $180^\circ$  pendant 10 heures, il se produit du chlorure d'éthyle et des matières résineuses; si, au contraire, on fait passer des vapeurs d'éther dichloré dans un tube chauffé à  $200^\circ$ , ce corps reste inaltéré: il est probable que la décomposition observée dans le premier cas est due à la présence d'une petite quantité d'eau, qui dédoublerait l'éther dichloré en acide chlorhydrique, alcool et aldéhyde monochlorée.

Lorsqu'on chauffe à  $110-120^\circ$  dans un appareil à reflux, un mélange d'éther dichloré et d'oxalate de sodium, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le produit donne à la distillation de l'aldéhyde monochlorée, de l'éther dichloré non attaqué et du monochloracétal.

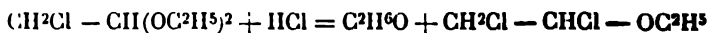
L'aldéhyde monochlorée se dissout avec élévation de température dans l'alcool, en donnant un liquide épais qui paraît être un alcoolat; lorsqu'on traite cette combinaison par un courant de gaz chlorhydrique, elle se sépare en deux couches, l'inférieure est formée par de l'eau, la supérieure par de l'éther dichloré; la réaction est donc la suivante:



Une solution alcoolique d'aldéhyde monochlorée se transforme lentement à la température ordinaire en monochloracétal, suivant l'équation:



Cette réaction est rapide en présence du chlorure de zinc ou du chlorure de calcium. Le monochloracétal lui-même est facilement transformé par l'acide chlorhydrique en éther dichloré, d'après la réaction.



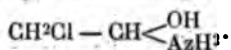
Il suffit pour cela de saturer le monochloracétal de gaz chlorhy-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 491.

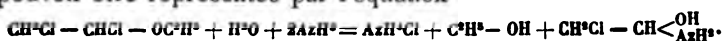
drique et de le chauffer ensuite à 100-110° dans un courant de ce gaz : il distille dans ces conditions un mélange d'alcool, de chlorure d'éthyle, d'éther dichloré et de monochloracétal non attaqué.

Lorsqu'on traite l'éther dichloré par l'eau de baryte à 0°, on obtient une solution limpide ; si on acidule par l'acide sulfurique et qu'on distille, il passe de l'alcool, et il reste dans le résidu une matière amorphe, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, et qui paraît renfermer un sel organique de baryum ; l'acide formé dans cette réaction n'a pu être isolé à l'état de pureté.

L'éther dichloré se dissout rapidement dans l'ammoniaque aqueuse, avec formation de chlorure d'ammonium. En épuisant la solution par l'éther on dissout une substance qui cristallise par l'évaporation de ce dissolvant en lamelles presque incolores, noircissant rapidement à la lumière ; ce composé rappelle par son odeur l'aldéhydate d'ammoniaque et l'aldéhyde monochlorée ; peut-être est-ce l'aldéhyde-ammoniaque monochlorée.



Sa composition n'a pas été déterminée. Le liquide aqueux d'où on a retiré ce corps renferme de l'alcool. La réaction paraît donc pouvoir être représentée par l'équation



Si l'on chauffe l'éther dichloré avec l'ammoniaque aqueuse, il se forme encore du chlorure d'ammonium, et il paraît se produire des composés appartenant aux séries de la pyridine et du pyrrol.

AD. F.

#### Nouveau mode de formation de la phénanthroline ;

par M. Zd.-H. SKRAUP (1).

L'auteur a obtenu de notables quantités de phénanthroline en chauffant, d'après sa méthode générale, un mélange d'acide sulfurique, de glycérine, de nitrobenzine et de  $\beta$ -amidoquinoléine. Cette transformation paraît être un argument en faveur de la formule suivante attribuée à la  $\beta$ -amidoquinoléine



AD. F.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 531.



Sur la méthylphénanthroline; par MM. ZL.-M. SKRAUP  
et O.-W. FISCHER (1).

Les auteurs ont préparé une *méthylphénanthroline*  $C^{13}H^{10}Az^2$  par le procédé général de synthèse dû à Skraup, en chauffant un mélange de glycérine, d'acide sulfurique, de nitrobenzine et de crésylène-diamine  $C^6H^3.CH^3_4 (AzH^2)^2_{2,1}$ . Le produit de la réaction est versé dans l'eau, soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau pour éliminer l'excès de nitrobenzine, et précipité par la potasse; le précipité est repris par l'acide chlorhydrique, et la solution chlorhydrique évaporée à cristallisation. On achève la purification de la base par transformation en chromate, décomposition de ce sel par l'ammoniaque, et cristallisation.

La méthylphénanthroline  $C^{13}H^{10}Az^2$  cristallise en prismes courts fusibles à 95-96°, solubles dans l'eau et dans l'alcool; elle distille sans altération à une température très élevée.

Le chlorhydrate basique  $C^{13}H^{10}Az^2.HCl + 4H^2O$  cristallise en longues aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le chromate  $(C^{13}H^{10}Az^2)^2Cr^2O_7H^2$  forme des aiguilles jaune rougeâtre, très peu solubles dans l'eau froide.

Le chloroplatinate  $(C^{13}H^{10}Az^2).2HCl.PtCl^4 + 2H^2O$  est un précipité cristallin jaune clair, presque insoluble dans l'eau.

Le pierate fond avec décomposition à 253°.

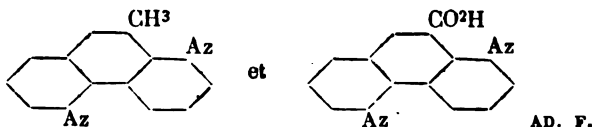
L'acide nitrique, le permanganate de potassium en solution alcaline sont sans action sensible sur la méthylphénanthroline. L'acide chromique en solution sulfurique le transforme à froid en acide *phénanthroline-carbonique*  $C^{13}H^8Az^2O^2$ . On isole cet acide en précipitant par l'eau le produit de la réaction, reprenant le précipité par l'ammoniaque, et acidulant par HCl la solution ammoniacale.

L'acide phénanthroline-carbonique se présente en petites aiguilles blanches, très peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, solubles dans les acides minéraux, et fusibles avec décomposition à 277°.

Le sel de calcium  $[C^{13}H^7Az^2O^2]^2Ca + 5H^2O]^2 + C^{13}H^8AzO^2$  cristallise en petites aiguilles blanches. Sa solution donne des précipités amorphes avec les sels d'argent, de cuivre, de plomb, de cobalt, de nickel, de fer au minimum, de mercure au minimum et au maximum.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5 p. 523.

Par distillation avec de la chaux, ce sel fournit de la phénanthroline. D'après le procédé de préparation employé, on peut attribuer à la méthylphénanthroline et à l'acide phénanthroline-carbonique les constitutions



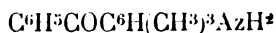
Sur les dérivés de la pseudocumidine; par M. E. FROELICH (1).

La *phtalopseudocumidine*, dérivé phtalique de la pseudocumidine, s'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant l'anhydride phtalique avec la pseudocumidine. La réaction est assez énergique et l'eau qui se forme entraîne de la pseudocumidine, que l'on doit par suite employer en excès. Quand la réaction est terminée, on ajoute à la masse brunâtre un égal volume d'alcool et l'on obtient ainsi le composé  $C^{10}H^2(CH^3)^3Az=C^8H^4O^2$ , en cristaux rhomboédriques fusibles à 148°, distillant sans décomposition vers 360°, peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine et l'acide acétique bouillant.

En chauffant pendant 8 heures vers 175-180°, au bain d'huile, la phtalopseudocumidine (75 p.) avec du chlorure de benzoyle (40 p.) et quelques grammes de chlorure de zinc anhydre, on obtient la *phtalobenzopseudocumidine*. Ce corps cristallise par refroidissement de la solution dans l'acide acétique et fond à 181°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Chauffé avec de la potasse alcoolique pendant un quart d'heure ce corps se transforme en un acide analogue à l'acide phtalanique, l'acide *phtalobenzopseudocumidique*.

La base correspondante, la *benzopseudocumidine*



ne s'obtient par l'action de la potasse alcoolique qu'en chauffant longtemps en tube scellé. On la prépare plus aisément par l'action de HCl en tubes scellés sur la phtalobenzopseudocumidine, ou par l'action de l'acide sulfurique qui réagit déjà à froid. Le produit obtenu par ces diverses méthodes cristallise dans l'alcool en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1801.

aiguilles jaune citron fusibles à 130°, solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. C'est une base primaire dont les sels cristallisent très bien.

Le chlorure de benzoyle forme, avec cette base, un dérivé fusible à 227°, soluble dans l'acide acétique glacial. Le nitrite de sodium réagit à froid sur le sulfate de la base, il se dégage de l'azote et le phénol correspondant se dépose en feuilles brillantes, fusibles à 187°.

L'ammoniaque donne, avec la phthalopseudocumidine en solution alcoolique, une base, la phthalopseudocumidamide fusible à 218° avec décomposition. La méthylamine donne un produit analogue fusible à 215° avec décomposition.

La di- et la triméthylamine, leurs homologues et les amines aromatiques ne réagissent pas.

La phthalopseudocumidine chauffée pendant une demi-heure avec la potasse alcoolique se transforme en acide *phthalopseudocumidique*

$C_6H_4 \begin{matrix} /COAzHC_6H_4(C_6H_5) \\ \backslash COOH \end{matrix}$  qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 179°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique.

G. L.

**Sur les produits de condensation des bases aromatiques avec les aldéhydes :** par MM. O. FISCHER et C. SCHMIDT (1).

*Aldéhyde orthonitrobenzoïque et diméthylaniline.*—On chauffe au bain-marie une partie d'aldéhyde avec 3 à 4 parties de diméthylaniline en ajoutant peu à peu une partie de chlorure de zinc. Il faut éviter que la température du mélange ne dépasse 100°. Le produit de la réaction, la *nitroleucobase* se dépose sous forme de poudre jaune qui, dissoute dans l'alcool cristallise en beaux prismes jaunes fusibles à 159-160°.

Pour arriver à la base, on traite ce produit par l'acide sulfurique et l'oxyde de plomb ; on obtient ainsi le *vert* à l'aldéhyde *orthonitré* qui, traité par la soude, donne la base. Elle cristallise en petites aiguilles rougeâtres fusibles à 163°, solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine.

En réduisant la nitroleucobase par le zinc et l'acide chlorhydrique on obtient d'abord une coloration rouge, puis jaune. On sature par l'ammoniaque et l'on extrait avec de l'éther. La leucobase se présente en beaux cristaux fusibles à 134°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1889.

Vis-à-vis des oxydants, ce corps se comporte d'une façon caractéristique ; avec le bioxyde de plomb et un acide minéral on obtient une couleur bleue passagère.

Avec l'acide arsénieux, en chauffant vers 130-150°, on fait une matière colorante rouge dont la base est probablement une méthylchrysaniline. Mais si on introduit d'abord dans la leucobase un groupe acétyle, l'oxydation par le bioxyde de plomb donne une matière colorante verte. En enlevant alors le groupe acétyle on arrive au produit d'oxydation normal le vert de malachite ortho-amidé (ortho-amido-bittermandeloeigrün).

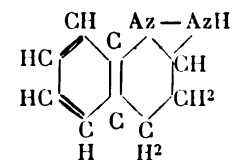
*Aldéhyde orthonitrobenzoïque et diéthylaniline.* — On substitue dans cette réaction au chlorure de zinc un corps attirant l'eau moins énergiquement : l'acide chlorhydrique ou oxalique, ou encore le chlorure de calcium. Les cristaux qu'on obtient dans cette opération ont la couleur du bichromate de potasse et fondent à 109-110°.

*Vanilline et diméthylaniline.* — On dissout la vanilline dans un excès de diméthylaniline et on ajoute peu à peu du chlorure de zinc en poudre. On chauffe au bain-marie pendant 20 heures en remuant souvent et finalement on élève la température jusqu'à 105-110°. On fait bouillir le produit bleuâtre avec de l'eau et on agite avec de l'éther. La solution étherée laisse déposer de beaux cristaux incolores fusibles à 135-136°. G. L.

#### Sur la constitution des dérivés de la quinizine ;

par M. L. KNORR (1).

L'auteur a déjà décrit quelques dérivés de la quinizine, base hypothétique à laquelle il donne la constitution

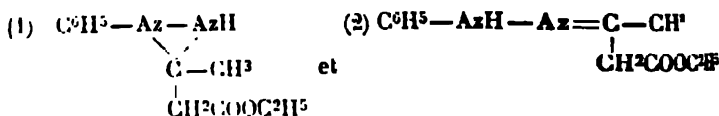


De nouvelles recherches ont conduit l'auteur à admettre cette constitution comme certaine : la formation de la méthylxyquinizine par la condensation de 1 molécule de phénylhydrazine avec 1 molécule d'éther acétylacétique se fait en deux phases. Dans la première, il y a séparation d'eau et il se fait l'éther phényl-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2032.

*hydrazine-acétylacétique*; dans la deuxième, séparation d'alcool et formation de la base.

Des deux formules possibles pour l'éther intermédiaire :



il faut admettre la première, puisqu'il reste dans la méthyl oxyquinizine un atome d'hydrogène fixé au deuxième atome d'azote de l'hydrazine et que cet atome d'hydrogène est remplaçable par du méthyle ou par un radical alcoolique.

*Antipyrine*. — La préparation de ce corps a déjà été décrite; c'est un isomère des diméthyl oxyquinizines obtenues par les tolyhydrazines et par l'éther méthylacétylacétique.

L'antipyrine a des propriétés physiologiques remarquables : elle possède surtout un avantage sur les autres fébrifuges, consistant dans sa grande solubilité dans l'eau permettant les injections sous-cutanées. Elle donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge foncé sensible dans une solution au  $\frac{1}{100,000}$ , avec l'acide azoteux une coloration verte sensible au  $\frac{1}{10,000}$ .

*L'isonitroso-antipyrine* s'obtient en traitant l'antipyrine en solution alcoolique par la quantité théorique de nitrite de sodium. Elle se dépose en cristaux verts de la formule  $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}^2$ .

*Nitro-antipyrine*. — L'antipyrine se dissout à froid sans décomposition dans l'acide nitrique concentré, préalablement débarrassé des vapeurs nitreuses. Si on chauffe légèrement il se produit une vive réaction et par addition d'eau on obtient une masse cristalline qui, purifiée et lavée, donne de fines aiguilles de nitro-antipyrine  $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}^3$ .

*Benzilidène-diantipyrine*. — L'antipyrine se dissout dans l'aldéhyde benzoïque : si on ajoute HCl on obtient le chlorhydrate d'une base. La base elle-même cristallise en petites aiguilles fusibles à 201°, possédant la formule  $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{Az}^4\text{O}^2$ .

L'antipyrine traitée par HCl à 200° est décomposée, il se produit de l'aniline et de la méthylamine.

Distillée avec de la poudre de zinc, l'antipyrine se transforme en une huile rouge qui, soumise à la distillation fractionnée, donne un produit passant vers 80-90° et contenant de la benzine, une

autre substance difficile à séparer de l'aniline et un corps qui se décompose sans distiller.

La méthyloxyquinizine traitée en solution acide par la quantité théorique de nitrite de sodium se transforme en une huile brune qui cristallise en aiguilles orangées fusibles à  $137^{\circ}$  et possédant la composition  $C^{10}H^9Az^3O^2$ . Ce corps s'obtient directement par la condensation de l'éther isonitroso-acétylacétique avec la phénylhydrazine : c'est donc l'*isonitrosométhyloxyquinizine*.

Traitée par le nitrite de sodium en solution alcaline, la méthyloxyquinizine se transforme en une huile cristallisant de la solution alcoolique en prismes brillants fusibles à  $135^{\circ}$ . C'est l'*isonitroso-méthyldioxyquinizine*.

La méthyloxyquinizine se dissout à froid dans l'acide nitrique sans altération. Si on chauffe, une réaction énergique se déclare et une huile se sépare ; mais elle est aussitôt oxydée par l'excès d'acide et se transforme en *bleu de diquinizine*.

La méthyloxyquinizine se dissout dans la phénylhydrazine et si on fait bouillir il se dépose à chaud un corps cristallin insoluble dans tous les véhicules, sauf dans les alcalis et répondant à la formule  $C^{20}H^{18}Az^4O^2$ . C'est la *di-méthyloxyquinizine*. L'oxydation par l'acide nitreux transforme ce corps en substance bleue, le *bleu de diquinizine*  $C^{10}H^{16}Az^4O^2$ .

G. L.

**Sur les alcaloïdes du quinquina ;**  
par MM. COMSTOCK et KOENIGS (1).

Quand on traite la cinchonine par le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore, on obtient le chlorure de cinchonine  $C^{19}H^{21}Az^2Cl$ , qui traité par la potasse alcoolique donne une base  $C^{19}H^{20}Az^2$ , la *cinchène* (2). Cette base chauffée avec HCl vers  $220^{\circ}$  perd  $CH_3Cl$  et  $AzH_3$ , prend de l'eau et forme une nouvelle base  $C^{18}H^{17}AzO$ , l'*apocinchène* (3). Les auteurs ont repris l'étude de ces bases ainsi que celle des produits dérivés d'une façon analogue de la cinchonidine et de la quinine.

Le chlorure de cinchonidine s'obtient comme le chlorure de cinchonine par l'action simultanée du perchlorure et de l'oxychlorure de phosphore sur le chlorhydrate de cinchonidine.

La potasse alcoolique réagit sur ce chlorure et donne la *cincho-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1984.

(2) *Bull.* t. 35, p. 143.

(3) *Bull.* t. 37, p. 84.

*nidène*, absolument identique à la *cinchène* par ses propriétés chimiques et cristallographiques. Les points de fusion cependant diffèrent de 7° environ.

Les deux corps donnent par l'action de HCl le même produit, l'*apocinchène*.

*Chlorure de quinine*. — Le chlorhydrate de quinine étant peu soluble dans l'oxychlorure de phosphore, il est préférable de remplacer ici ce dissolvant par le chloroforme sec. On dissout 3 parties de chlorhydrate de quinine dans le chloroforme et on verse cette solution sur du perchlorure de phosphore finement pulvérisé et recouvert d'une couche de chloroforme. On chauffe au réfrigérant ascendant, et quand on ne remarque plus de dégagement gazeux on décompose par l'eau glacée. On décante le chloroforme et on traite la solution aqueuse par  $AzH^3$ . Il se dépose un corps résineux qui, dissous dans la benzine, se dépose par refroidissement en superbes cristaux de chlorure de quinine  $C^{20}H^{23}Az^2OCl$  fusibles à 151°.

La *quinène*  $C^{20}H^{22}Az^2O$  s'obtient en faisant bouillir le chlorure avec de la potasse alcoolique. Pour purifier le produit, on fait d'abord avec le chlorure de zinc un sel double que l'on décompose ensuite par la soude. La base ainsi mise en liberté est reprise par l'éther d'où elle se dépose en cristaux incolores fusibles à 81-82°.

*Produits d'oxydation de la cinchène, de la cinchonine et de la quinine*. — En oxydant la cinchonine par l'acide chromique, il se forme de l'acide carbonique, de l'acide formique et un acide carboquinoléique, l'*acide cinchonique*; en oxydant la quinine, on obtient l'acide quinique. A côté de ces acides il reste des corps organiques dans les eaux-mères sirupeuses et les autours sont parvenus à en retirer des produits cristallisés.

La cinchène et la cinchonine fournissent le même produit qu'on obtient de la façon suivante : lorsque l'oxydation par l'acide chromique est terminée, on enlève l'oxyde de chrome par la baryte, l'excès de baryte par  $CO^2$  et on précipite l'acide cinchonique par le sulfate de cuivre. On traite la solution filtrée et débarrassée de l'excès de cuivre par  $H^2S$  par l'eau de brome, et on obtient aussitôt un précipité de *tribromoxylépidine*  $C^{10}H^6Br^3OAz$  soluble surtout dans l'acide acétique glacial. Ce corps à 280° n'est pas encore fondu et se sublime presque sans décomposition.

Les propriétés de ce corps, d'une part son insolubilité dans  $\text{AzH}^3$  et dans les acides étendus, d'autre part sa solubilité dans la soude tendent à prouver que c'est une tribromoxylépidine qui renferme l'oxhydyle, soit dans le noyau benzique, soit dans le noyau pyridique, mais à coup sûr pas dans le groupe méthyle. Outre ce corps, il reste dans la solution aqueuse un autre dérivé bromé très soluble dans l'eau ; on le retire par concentration du liquide. Séché à  $120^\circ$ , ce corps répond à la formule  $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{Br}^3\text{AzO} + 1/2\text{H}^2\text{O}$ . Il fond vers  $250^\circ$  avec décomposition. Il présente les caractères d'une ammoniacque quaternaire.

Les eaux-mères de l'acide quinique traitées de la même façon donnent un seul dérivé bromé absolument identique au précédent, mais ne donnent pas la tribromoxylépidine.

*Dibromocinchonine*.—La dibromocinchonine obtenue par le procédé de Laurent en traitant le chlorhydrate de la base par le brome, soumise à l'oxydation par l'acide chromique, donne de l'acide bromhydrique et de l'acide cinchonique. La potasse alcoolique la transforme en une base ne contenant plus de brome fusible à  $202-203^\circ$  et répondant à la formule  $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}$ . G. L.

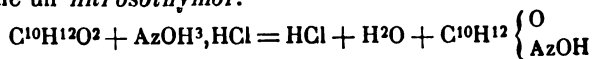
**Sur les nitrosophénols ; par MM. H. GOLDSCHMIDT  
et H. SCHMIDT (1).**

Les auteurs ont entrepris des recherches sur la formation des nitrosophénols par l'action de l'hydroxylamine sur les quinones.

*Thymoquinone*.—Pour préparer ce corps, on fait réagir l'éthylate de sodium et le nitrite d'amyle sur le thymol : le produit ainsi obtenu est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, et l'amidothymol est oxydé ensuite par l'acide chromique à l'état de thymoquinone.

La thymoquinone se comporte vis-à-vis de l'hydroxylamine comme la quinone ordinaire ; il se fait de l'*hydrothymoquinone*  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^2$ .

Le chlorhydrate d'hydroxylamine au contraire donne avec cette quinone un *nitrosothymol*.



Le nitrosothymol cristallise en petites aiguilles fusibles à  $160^\circ$  solubles dans les alcalis avec une coloration rouge jaune.

*Toluquinone*. — Ce corps, préparé en partant de l'orthocrésol, d'une façon analogue se transforme par le chlorhydrate d'hy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2030 à 2066.



droxylamine en *nitrosocrésol* qui cristallise en aiguilles blanches se décomposant vers 130-140°.

*α-Naphtoquinone*. — Ce corps préparé par le procédé de Liebmann et traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine se transforme en *α-nitroso-α-naphtol*.  
G. L.

Sur la benzolazoacétone : par MM. V. RICHTER et H. MUNZER d.

Le benzolazoacétate d'éthyle  $C^6H^5Az^3CH/COCH^3$   
 $CO^2C^2H^5$  s'obtient en grandes quantités en traitant l'éther acétylsodacétique par une molécule de chlorure de diazobenzol en solution aqueuse. Il se dépose aussitôt une huile qui ne tarde pas à cristalliser en prismes jaunes fusibles à 75°.

*Benzolazo-acétone*. — 5 grammes de l'éther obtenu plus haut sont traités par une solution alcoolique faible de 5 grammes de soude caustique : on chauffe légèrement et on obtient le sel de soude de l'acide *benzolazo-acétylacétique* qui se redissout lorsqu'on élève la température.

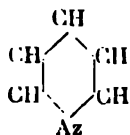
Vers 70-80° l'acétone commence à se déposer en flocons bruns répandant une odeur particulière. Purifié et cristallisé, ce corps se présente en beaux prismes fusibles à 148-149°.

On obtient d'une façon tout à fait analogue le *paratoluène-azo-acétate d'éthyle* fusible à 73-74° et la *para-toluène-azo-acétone* fusible à 112-113°.

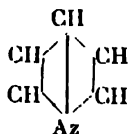
G. L.

Sur la constitution de la pyridine : par M. A. HANTZSCH (2).

On représente généralement la pyridine par le schéma



L'auteur montre qu'on peut interpréter un grand nombre de résultats récemment obtenus dans l'étude des alcaloïdes pyridiques, en admettant le schéma suivant :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1923.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1512 à 1523.

schéma, d'après lequel l'atome d'azote serait en relation avec trois groupes (CH) au lieu d'être relié à deux de ces groupes seulement.

W. G.

**Sur l'oxypyridine retirée de l'acide pyridine-sulfonique ;**  
par MM. O. FISCHER et F. RENOUF (1).

La difficulté dans la préparation de la  $\beta$ -oxypyridine, par la fusion de l'acide sulfoné avec la potasse, est de savoir quand l'opération est terminée; les auteurs pensent qu'il faut s'arrêter quand la couleur du mélange en fusion, qui au commencement, est jaune, devient subitement verte.

La  $\beta$ -oxypyridine fond à  $124^{\circ},5$  au lieu de  $123^{\circ},5$  trouvé précédemment.

L'iodométhylate obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur l'oxypyridine est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'éthoxypyridine, qui se fait par l'action du bromure d'éthyle sur le sel de potassium de l'oxypyridine, distille avec la vapeur d'eau, est soluble dans l'éther et constitue une huile incolore jaunissant à l'air.

L'acétoxypyridine obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur l'oxypyridine constitue une huile bouillant à  $210^{\circ}$  (non corrigé). Ce corps fournit de beaux sels.

Le brome aqueux réagit sur l'oxypyridine et donne un produit fusible à  $58^{\circ}$ , le bromhydrate de dibromoxypyridine. Dissous dans le carbonate de sodium, il perd HBr et donne une dibromoxypyridine qui cristallise en fines aiguilles incolores, se décomposant sans fondre vers  $200^{\circ}$ .

L'oxypyridine, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique est réduite : on observe une odeur très nette de pipéridine. G. L.

**Sur quelques dérivés de la quinoléine et de la pyridine ;**  
par MM. O. FISCHER et E. RENOUF (2).

I. Oxydé en solution alcaline par le permanganate de potassium, l'acide *o*-quinoléine-sulfoné est transformé en acide quinoléique (pyridine-dicarboné). Le rendement est très avantageux.

II. Dans les mêmes conditions, l'ortho-oxyquinoléine est aussi

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1896.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 755 à 764.

transformée en acide quinoléique, mais le rendement est faible.

III. ORTHO-OXYHYDROÉTHYLQUINOLÉINE. (Le chlorhydrate de cette base est la *kaïrine*, bien connue par ses applications en thérapeutique.) La base elle-même cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 76°.

(Rapport des axes :  $a : b : c = 0,9711 : 1 : 1,3549$  ;  $\beta = 72^{\circ},54'$ )

Elle s'oxyde avec une facilité remarquable en milieu alcalin.

La *kaïrine* cristallise dans le système orthorhombique ( $a : b : c = 0,5945 : 1 : 0,9566$ ).

Les auteurs décrivent ici un grand nombre de réactions colorées de la *kaïrine* et de l'*o*-oxyhydro-éthylquinoléine.

IV. ETHOXYQUINOLÉINE  $C^9H^6Az.O C^2H^5$ . Cette base distille mal avec la vapeur d'eau. Ses sels sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool; le picrate fait exception.

ETHOXYHYDROQUINOLÉINE. Son dérivé nitrosé cristallise en prismes fusibles à 113°; ses sels sont peu solubles en général, excepté le sulfate.

Le dérivé acétylé  $C^{13}H^{17}AzO^2$  obtenu par l'action directe de l'anhydride acétique, constitue une huile jaunâtre bouillant à 307° sans décomposition.

ETHOXYHYDRO-ÉTHYLQUINOLÉINE  $C^{13}H^{19}AzO$ . Préparée par l'action directe du bromure d'éthyle sur la base précédente; bout à 266-268° (sous  $H = 716$  millimètres); constitue une huile épaisse se prenant en masse par le refroidissement; elle est très soluble dans les dissolvants usuels, et ses sels présentent la même propriété, sauf le picrate.

Le brome transforme l'éthoxyhydroquinoléine en un dérivé monobromé  $C^{11}H^{16}BrAzO$ , fusible à 44°,5, cristallisant dans le système triclinique, et présentant des propriétés nettement basiques.

Dans des conditions semblables, l'éthoxyhydro-éthylquinoléine fournit un dérivé  $C^{13}H^{18}AzOBr$  qui cristallise dans le système clinorhombique, et fond à 35°. Il possède aussi des propriétés basiques. Les auteurs décrivent un certain nombre de sels et quelques réactions colorées de ces deux composés bromés.

V. L'acide pyridine-sulfoné, par fusion avec la potasse caustique, fournit une  $\beta$ -oxypyridine différente des oxypyridines déjà connues; elle fond à 123°,5, forme des sels bien définis et très solubles; le brome la convertit en un dérivé fusible à 58°.

W. G.

Sur quelques dérivés de l'acide quinoléine-méta-carboné ;  
par MM. O. FISCHER et G. KÖRNER (1).

Les auteurs ont hydrogéné, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, l'acide quinoléine-métacarboné. Cet acide fixe, dans les conditions employées, 4 atomes d'hydrogène.

ACIDE TÉTRAHYDROQUINOLÉINE-MÉTA-CARBONÉ  $C^{10}H^{11}AzO^2$ . Il cristallise en longues aiguilles incolores ou en paillettes fusibles à  $146-147^\circ$ . Traité en solution acide par le nitrite de sodium, il est transformé en une nitrosamine  $C^{10}H^{10}Az^2O^3$ , cristallisant du sein de l'alcool en grands prismes légèrement jaunâtres.

L'iodeure de méthyle le convertit en *acide méthyltétrahydroquinoléine-métacarboné*  $C^{11}H^{13}AzO^2$ , lequel se présente sous la forme de longues aiguilles fusibles à  $164^\circ$ . W. C.

Sur une diméthylquinoléine ; par M. L. DEREND (2).

L'auteur a obtenu cette base en faisant réagir ensemble un mélange d'o-xyldine, de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique.

La base constitue un liquide huileux bouillant à  $273-274^\circ$ .

Le *chloroplatinate*  $(C^{11}H^{11}Az.HCl)^2 + PtCl^4 + H^2O$  est en aiguilles microscopiques jaunâtres.

Le *sulfate acide*  $C^{11}H^{11}Az.SO^4H^2$  cristallise en prismes brillants.

Le *chromate* est en fines aiguilles rougeâtres.

L'acide sulfurique fumant transforme facilement la base en un *acide sulfoné* fusible à  $265-266^\circ$  ; il suffit de chauffer le mélange entre  $115$  et  $120^\circ$ .

L'auteur propose deux formules de constitution pour la nouvelle base. W. C.

Dérivés de la toluquinoléine ; par M. J. HERZFELD (3).

L'*o*-toluquinoléine est transformée en *acide sulfoné* correspondant par l'action de l'acide sulfurique fumant ( $d=1,89$ ).

Le *sel de baryum*  $C^{10}H^8(SO^3Ba)Az$  est en tables orthorhombiques.

Le *sel de potassium*  $C^{10}H^8(SO^3K)Az$  cristallise en beaux prismes très solubles dans l'eau.

Fondu avec la soude caustique, il fournit l'*o*-oxytoluquinoléine  $C^{10}H^8(OH)Az$  qui constitue de petites aiguilles fusibles à  $245^\circ$ .

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 765.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1489.

(3) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1550.

Le sel de platine  $(C^{10}H^8.OHAz.HCl)^2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$  se précipite avec 2 molécules d'eau.

*p-méthoxyorthoquinoline*, se prépare comme le correspondant.

Le chloroplatinate  $(C^{10}H^8.OCH_3Az.HCl)^2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$  précipité brun cristallin, peu soluble dans l'eau, l'alcool.

L'auteur indique, en terminant, la constitution des composés qu'il a préparés.

**Sur un mode de formation particulier de la diquinoline**  
par MM. O. FISCHER et H. VAN LOO 1

Lorsqu'on soumet l'acide orthoquinoléine-sulfonique à la distillation on observe un dégagement d'acide et on passe à la distillation une huile qui se prend rapidement en masse. C'est la *p-diquinoline* identique à celle que Graham ont obtenue par l'action du chlorure de benzoyle sur la quinoléine, et Weidel par la distillation de l'acide orthoquinoléine avec de la chaux. Le produit brut est dissous dans l'éther, puis précipité par un alcali.

Par quelques cristallisations dans la benzine on obtient des cristaux fusibles à 192-193°.

Cette base, soumise à l'oxydation par l'acide chromique se transforme en acide  $C^{10}H^7Az$  (255-256°), absolument différent des 6 acides monocarboxyliques connus jusqu'à présent. De plus, le carboxyle est au noyau benzénique, puisque les trois acides possibles

**Sur une formation pyrogénée de la diquinoléine ;**  
 par MM. J. ZIMMERMANN et A. MULLER (1).

Quand on fait passer des vapeurs de quinoléine dans un tube de fer chauffé au rouge naissant, on obtient, en fractionnant le liquide noir obtenu : 1° de la benzine ; 2° la quinoléine qui a échappé à la décomposition ; et 3° un liquide bouillant bien au-dessus de 360° qui se prend en masse par refroidissement. En faisant cristalliser dans l'alcool, il se dépose des cristaux blancs de diquinoléine fusibles à 191°.

G. L.

**Sur la diquinoléine ;** par M. W. ROSE (2).

La diquinoléine se prépare en chauffant pendant 4 à 5 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant un mélange de 6 parties de nitrobenzine, de 15 parties de sulfate de benzidine, de 35 parties de glycérine et de 25 parties d'acide sulfurique. Le tout est ensuite additionné d'eau puis d'une lessive de potasse ; il se sépare une masse goudronneuse qu'on épuise à chaud par la benzine. Celle-ci par la distillation laisse un produit cristallin, coloré en brun et contenant la diquinoléine. Ce corps est obtenu à l'état de pureté en faisant bouillir le résidu avec de l'acide sulfurique étendu en présence de noir animal et en décomposant le sulfate formé par un alcali.

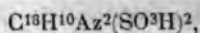
La diquinoléine  $C^{18}H^{12}Az^2$  est très peu soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans la benzine, moins soluble dans l'éther et dans l'alcool et cristallise en lamelles faiblement colorées en jaune et fusibles à 178°. Son chlorhydrate est très soluble dans l'eau, de laquelle il se dépose en fines aiguilles ; son chloroplatinate  $C^{18}H^{12}Az^2.HCl.PtCl_4$ , très peu soluble dans l'eau est une poudre jaune cristalline. L'acide sulfurique concentré lui communique une belle fluorescence bleue. L'acide nitrique même à chaud n'a aucune action sur cette base ; son azotate se dépose par le refroidissement sous la forme de longues aiguilles. Quand on ajoute de l'eau de brome à la solution du chlorhydrate, il se précipite un corps cristallin jaune rougeâtre  $C^{18}H^{12}Az^2.Br^4$  ; ce produit d'addition se décompose en brome et diquinoléine sous l'influence de l'eau chaude.

La diquinoléine chauffée à 190° pendant quelques heures en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1965.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1817.

vases clos et en présence d'un grand excès d'acide sulfurique de Nordhausen, se transforme en un acide bisulfoconjugué

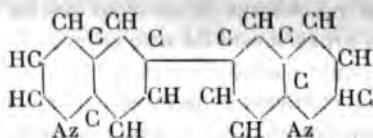


qui est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, qui se dissout facilement dans l'ammoniaque étendue et se précipite bientôt après sous forme de sel ammoniacal très peu soluble; c'est là un moyen de purifier cet acide.

Le sel de Na cristallise en petites aiguilles de sa solution dans l'alcool étendu  $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{Az}^2(\text{SO}^3\text{Na})^2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

La diquinoléine donne des produits d'addition avec l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle  $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{Az}^2(\text{CH}_3\text{I})^2$  et  $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{Az}^2(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})^2$ , quand on chauffe à 100° pendant peu de temps la solution alcoolique de cette base avec l'iodure. Ce sont des corps jaunes cristallisés, facilement solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool et fondant vers 300° en se décomposant.

L'étude de cette diquinoléine montre que cette base est entièrement différente de l' $\alpha$ -diquinoléine obtenue par Weidel (*Monatshefte*, II, 491). On peut lui attribuer la formule de constitution suivante :



G. GRINER.

Sur la *m*-chloroquinoléine; par MM. LA COSTE et BODEWIG (1).

La *m*-chloroquinoléine a été préparée en chauffant un mélange de *m*-chloraniiline, de nitrobenzène, de glycérine et d'acide sulfurique concentré (réaction de Skraup).

A l'état de pureté, elle constitue un liquide huileux, incolore, réfringent, bouillant à 264-266°, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides étendus, l'alcool, l'éther, la benzine.

Le *chromate*  $(\text{C}^9\text{H}^6\text{ClAz})^2\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$  est en aiguilles jaunes, fusibles à 153°.

Le *chlorhydrate*  $\text{C}^9\text{H}^6\text{ClAz} \cdot \text{HCl}$  cristallise en belles tables incolores et déliquescentes.

Le *chloroplatinate*  $(\text{C}^9\text{H}^6\text{ClAz} \cdot \text{HCl})^2 + \text{PtCl}^4 + 2\text{H}_2\text{O}$  est en aiguilles orangées et soyeuses. Il perd son eau à 105-110°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 926.

L'*iodométhylate*  $C^9H^6ClAz.CH^3I$  se présente sous la forme de longues aiguilles jaune clair fusibles à  $231-232^\circ$  en se décomposent.

*Nitro-m-chloroquinoléines*  $C^9H^5Cl(AzO^2)Az$  : on les obtient dans l'action de l'acide nitrique fumant (1 p., 5) et de l'acide sulfurique concentré (3 p.) sur 1 partie de m-chloroquinoléine.

$\alpha$ -nitro-m-chloroquinoléine : fond à  $185-186^\circ$ .

$\beta$ -nitro-m-chloroquinoléine : fond entre  $120-123^\circ$ .

Ces deux composés nitrés peuvent être facilement transformés en dérivés amidés ; les auteurs n'ont pu encore séparer les deux amido-quinoléines nouvelles.

W. G.

Sur une diméthylquinaldine ; par M. L. DEREND (1).

En faisant réagir la paraldéhyde sur la xylidine (préparée avec l'*o*-xylène), d'après la méthode de Doebner et Miller (2), l'auteur a obtenu une diméthylquinaldine  $C^{10}H^7(CH^3)^2Az$  ; cette base est solide, fond à  $69-70^\circ$ , est très soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, à peine soluble dans l'eau.

W. G.

Sur l'hexahydrure d'aldéhydine ; par M. E. DURKOPF (3).

L'auteur a préparé l'aldéhydine en chauffant un mélange d'ammoniaque et de chlorure d'éthylidène.

Cette base, dissoute dans l'alcool absolu, et traitée par le sodium, fixe 6 atomes d'hydrogène et est transformée en un hydrure  $C^8H^{17}Az$  isomérique avec la cicutine, bouillant vers  $160^\circ$  (c'est-à-dire 10 degrés plus bas environ que la base génératrice) (4).

W. G.

Sur les isopropylpyridines ; par MM. LADENBURG  
et SCHRADER (5).

$\gamma$ -Isopropylpyridine ; cette base bout à  $158^\circ$  ; elle est peu soluble dans l'eau. Sa densité à  $0^\circ = 0,9108$ .

Le chlorhydrate est déliquescent.

Le chloroplatinate est très soluble.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 653.

(2) *Voy. Bull.* t. 42, p. 599 à 602.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1131.

(4) La même relation existe entre les points d'ébullition des alcaloïdes pyridiques et de leurs hexahydrures ; ainsi la pyridine  $C^5H^5Az$  bout à  $110^\circ$ , et la pipéridine  $C^6H^{11}Az$  bout à  $103^\circ$ .

(5) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1121.



Le *chloraurate* cristallise en aiguilles orangées fusibles à 77°; il est peu soluble.

L'*iodométhylate* est cristallisé et déliquescent.

Le *chlorométhylate* s'obtient par l'action de AgCl sur la combinaison précédente. Il s'unit au chlorure d'or, pour former un sel double cristallisé en paillettes jaunâtres fusibles à 128°.

Le permanganate de potassium transforme la base en acide  $\gamma$ -pyridine-carboné fusible à 303°.

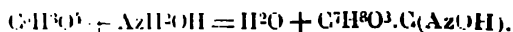
$\alpha$ -isopropylpyridine : bout à 166-168°. Son *choroplatinate* cristallise en belles tables quadrangulaires, fusibles à 206°. Sa *chloraurate* est bien cristallisé. Elle se rapproche donc par ses propriétés de la *conyrimine* de M. Hofmann (collidine dérivée de la cicutine).

Hydrogénées au moyen du sodium et de l'alcool, ces deux bases fournissent deux hexahydrures ( $C^8H^{17}Az$ ) dont l'action physiologique rappelle beaucoup celle de la cicutine. Il est possible que la cicutine soit une  $\alpha$ -isopropylpipéridine, mais, d'après l'auteur, il est plus probable qu'elle constitue une  $\alpha$ -propylpipéridine.

W. A.

Sur l'acide déhydracétique : par MM. W.-H. PERKIN et C. BERNHART 1).

L'acide déhydracétique s'unit à froid avec l'hydroxylamine suivant l'équation



La *déhydracétoxime* ainsi formée cristallise dans l'alcool en une masse incolore, fusible à 171-173°; et fournit par le chlorure ferrique une coloration rouge intense.

La phénylhydrazine s'unit de même avec l'acide déhydracétique, et donne un composé de la formule  $C^6H^5O^2Az.AzH.C^6H^5$ , qui cristallise dans l'alcool en grandes lames jaunâtres, fusibles à 207° avec décomposition. Il se produit dans la même réaction un autre composé fusible à 160° qui n'a pas été analysé.

L'acide *monobromodéhydracétique*  $C^6H^5BrO^2$ , décrit autrefois par Oppenheim et Precht (voy. t. 22, p. 299) peut être préparé aisément par la méthode suivante. Une solution chloroformique d'acide déhydracétique est additionnée d'une trace d'iode, puis d'un excès de brome et chauffée pendant une demi-heure à 50-60°; au bout de ce temps on abandonne le produit dans des vases

1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1522.

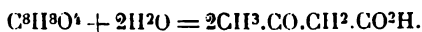
plats jusqu'à ce que le chloroforme soit évaporé, et on fait enfin cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant : on obtient finalement de longs prismes incolores, fusibles à 136-137°.

**Acide oxydéhydracétique**  $C^8H^7O^4(OH)$ . — Il prend naissance quand on fait digérer pendant quinze jours à la température de 35-40° un mélange d'acide monobromodéhydracétique avec un excès d'une solution alcoolique concentrée de potasse : on étend d'eau, on précipite par l'acide sulfurique, on lave à l'eau, puis au chloroforme, et on fait enfin cristalliser dans l'alcool faible. L'acide oxydéhydracétique est une masse cristalline fusible avec décomposition à 250-255°, peu soluble dans l'eau bouillante; il donne avec le chlorure ferrique une coloration violacée.

Le sel d'argent est une masse amorphe, jaune clair, paraissant avoir pour formule  $C^8H^6O^4Ag^2$ .

Chauffé pendant deux heures à l'ébullition avec un excès d'anhydride acétique, l'acide oxydéhydracétique fournit un dérivé mono acétylé  $C^8H^7O^4 \cdot OC^2H^3O$ , masse cristalline fusible à 165-167°, assez soluble dans l'alcool et dans la benzine, peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

Lorsqu'on abandonne pendant quinze jours à la température ordinaire un mélange d'acide déhydracétique et de potasse alcoolique, il paraît se décomposer partiellement en donnant deux molécules d'acide acétylacétique, suivant l'équation



Le dernier acide n'a pas été isolé, mais on a caractérisé ses produits de dédoublement par l'action de la potasse, à savoir l'acétone et l'acide acétique.

AD. F.

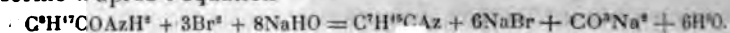
#### Action du brome en solution alcaline sur les amides ;

par M. A. W. HOFMANN (1).

*Transformation des amides en nitriles d'ordre inférieur.* — Dans la préparation des amines à l'aide des amides d'ordre supérieur, le rendement décroît à mesure qu'on s'élève dans la série homologue (t. 38, p. 281). C'est ainsi que le rendement en heptylamine à l'aide de l'octylamide n'est que de 30 0/0 du rendement théorique. L'auteur a reconnu que cette perte d'amide était due à la production d'un nitrile. Le nitrile ainsi produit n'appartient pas à la série carbonée de l'amide génératrice, mais à la série inférieure, qui est aussi celle de l'amine qui prend naissance.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1406.

L'auteur a étudié principalement la réaction avec la *nonylamide*  $C^8H^{17}.COAzH^2$ , qui produit l'*octylamine*  $C^8H^{17}AzH^2$  et l'*octonitrile*  $C^7H^{15}CAz$ . Pour augmenter le rendement en nitrile, un excès de brome est avantageux. On verse assez rapidement un mélange d'une molécule d'amide et de trois molécules  $Br^2$  dans de la soude à 10 0/0, en agitant. On chasse alors le nitrile produit à l'aide d'un courant de vapeur d'eau, opération qu'il faut répéter une seconde fois pour purifier le nitrile. L'octonitrile, qui est un liquide limpide plus léger que l'eau et distillant à 198-200°, est formé d'après l'équation



Le rendement en nitrile est de 25 à 30 0/0; les produits formés par des réactions latérales sont l'octylamine et l'octyle-nonoxylurée.

L'octonitrile est aisément converti en *octoxylamide*  $C^7H^{15}COAzH^2$  lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique concentré et qu'on verse le mélange après vingt-quatre heures dans l'eau froide. Cette octoxylamide est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement; elle fond à 105-106°. On observe le même point de fusion pour l'amide, fusible à 94° (t. 38, p. 41). De même l'urée mixte qui en dérive,  $CO < \begin{smallmatrix} Az/C^7H^{15}H \\ Az(C^8H^{15}O)H \end{smallmatrix}$ , fond à 100-102°, après plusieurs cristallisations, tandis que le point de fusion primitif est situé à 86°.

L'*acide octoxylique*, qui dérive de l'octonitrile ci-dessus, fond à 13-14° et distille à 234-235°. L'acide dérivant de l'alcool correspondant contenu dans l'huile de pommes de terre; celui de l'huile de coco; celui enfin qu'on obtient par l'oxydation de l'alcool octylique retiré de l'essence d'Héracleum, fournissent une amide fusible à 105-106° et une urée mixte fusible à 101-102°; tous ces acides octoxyliques paraissent donc être identiques.

En partant de la nonylamide qui fournit l'octonitrile, en transformant celui-ci en octylamide, puis cette dernière en nitrile heptylique, par l'action du brome et de la soude, l'auteur est arrivé successivement aux

|                |                                      |                             |                                  |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Nitriles . . . | $C^6H^{13}CAz$<br>fus. à 170-180°    | $C^5H^{11}CAz$<br>150-155°  | $C^4H^9CAz$<br>138-142°          |
| Amides . . .   | $C^6H^{13}.COAzH^2$<br>fus. à 95-96° | $C^5H^{11}.COAzH^2$<br>100° | $C^4H^9.COAzH^2$ (1)<br>101-102° |

(1) Dans le mémoire de l'auteur dont l'extrait a paru dans le t. 38, p. 399, il y a eu interversion dans les points de fusion de la capronamide et de l'isocapronamide; c'est la première qui fond à 100° tandis que l'isocapronamide fond à 120°. (Note de l'Auteur.)

L'acide nonoxylique, qui a servi de point de départ, étant l'acide normal, tous ses dérivés doivent être du même ordre.

La proportion du nitrile formé diminue à mesure qu'on s'abaisse dans la série, et l'expérience n'a pas pu être poursuivie dans les séries inférieures.

ED. W.

**De l'action de l'acide chlorochromique sur le paracymène ;**  
par MM. V. v. RICHTER et G. SCHUCHNER (1).

M. Etard en faisant réagir l'acide chlorochromique sur le paracymène de l'essence de térébenthine a obtenu deux aldéhydes cuminiques [Ann. chim. phys. (5), 22, 248 et 254].

Les auteurs ont repris cette étude en partant d'un paracymène obtenu au moyen du camphre et de l'anhydride phosphorique et bouillant à 174°-175°. Ils ont appliqué le procédé d'Etard et obtenu la p.-tolylpropylaldéhyde  $C^6H^4.(CH^3).CH^2CH^2CHO$ , liquide huileux qui possède une odeur de menthe poivrée, bout à 222-223° et donne par l'oxydation à chaud au moyen de l'acide nitrique étendu l'acide paraoluique  $C^6H^4.(CH^3).CO^2H$ .

Les auteurs, pour expliquer cette divergence, présument que M. Etard s'est servi d'un paracymène impur.

G. GRINER.

## REVUE DES BREVETS.

### Brevets allemands.

29991. — *Procédé pour la préparation de matières colorantes azoïques teignant les fibres végétales en un jaune résistant au savon à 60°.* — Société anonyme de matières colorantes de produits chimiques de Saint-Denis. — 25 mars 1884. — On obtient ces matières colorantes jaunes en faisant agir l'acide para-ou méta-diazobenzoïque sur la diphenylamine ou sur la monobenzylamine. Pour l'impression, on additionne le sel de soude ou d'ammoniaque, d'un épaississant. Par addition d'acide acétique, la matière colorante se précipite à l'état insoluble, mais dans un état propre à sa fixation sur le coton ; dans ce dernier cas on se sert de l'acétate de chrome comme mordant. La couleur jaune s'avive considérablement après un savonnage à 60°.

30357. — *Préparation de matières colorantes rouges, violettes et bleues, appartenant au groupe de la rosaniline, par oxydation de diverses combinaisons d'amines méthylées avec des*

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1931.

*amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires.* — M. E. ERLÉNMEYER, à Francfort-sur-Mein. — 21 février 1884. — On obtient des matières colorantes rouges en oxydant des combinaisons d'amines méthylées avec des amines aromatiques primaires. On emploie dans ce but le procédé à l'acide arsénique ou celui à la nitrobenzine. La meilleure amine méthylée à employer est la diméthylaniline et le violet de Paris en combinaison avec l'aniline ou l'orthotoluidine ou avec un mélange des deux.

On obtient des matières colorantes violettes et bleues, en oxydant des combinaisons d'amines méthylées avec des amines aromatiques secondaires et tertiaires. La préparation de ces couleurs s'effectue comme celle du violet de Paris d'après le procédé au chlorure de cuivre. On oxyde par le sel un mélange de diméthylaniline ou de violet de Paris et de l'un des corps suivants: diphénylamine, méthyl- et éthyl-diphénylamine, benzyl-diphénylamine,  $\alpha$ -phénylnaphtyl-amine,  $\alpha$ -dinaphtylamine, etc... On peut également préparer des matières colorantes par la combinaison de diméthyl-phénylnitrosamine avec de la diméthylaniline ou de la diphénylamine ou de la diphénylnitrosamine avec de la mono-ou diméthylaniline en présence de chlorure de zinc.

30358. — *Sur les chloro-iodures des bases de la série de la quinoléine et sur la préparation des matières colorantes qui en dérivent.* — Société par actions, anciennement E. SCHERING, à Berlin. — 9 mars 1884. — En traitant des dissolutions chlorhydriques de pyridine, de quinoléine, de naphtoquinoléine et leurs homologues par un liquide qui renferme de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'iode, on obtient des cristaux formés par l'union de ces bases avec le chlorure d'iode. On obtient les mêmes corps avec les homologues des bases quinoléiques qui renferment ces groupes alcooliques soit dans le noyau pyridique (*quinaldine*), soit dans le noyau benzinique (*toluquinoléine*) soit dans les deux à la fois (*toluquinaldine*). On obtient également les mêmes corps en employant les chlorométhylates de ces bases ou de leurs dérivés hydrogénés ou oxyhydrilés. En faisant agir ces bases chloro-iodées, molécule à molécule sur les amines aromatiques, on obtient des matières colorantes rouges, violettes et bleues. Si on ajoute au mélange en fusion des chlorures d'alcools aromatiques, par exemple du chlorure de benzyle, on obtient des matières colorantes bleues à nuance verte.

30565. — *Purification des os par voie sèche.* — M. J. BERLI-

**IER**, à Ohlan (Silésie). — 16 mars 1884. — Les os dégraissés et desséchés sont introduits dans une enveloppe cylindrique perforée, fermée à une extrémité et animée d'un mouvement de rotation. Par le frottement de la matière sur elle-même, les impuretés et les parties putréfiées se détachent. La poudre qui se forme passe à travers les trous de l'appareil et est recueillie.

**30598.** — *Certificat d'addition au brevet 29067 du 16 décembre 1883.* — *Préparation de combinaisons solubles des matières colorantes azoïques avec les bisulfites.* — Ancienne maison MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein. — 1<sup>er</sup> juin 1884. — On a ajouté aux matières colorantes mentionnées dans le brevet principal les produits obtenus en faisant agir sur le  $\beta$ -naphtol, le méthyl et l'éthyl  $\beta$ -naphtol, et la résorciné, les corps diazoïques dérivés des substances mentionnées ci-dessous : diamido-oxysulfobenzide, diamido-oxysulfotoluide, dérivés dichlorés, dibromés et di-iodés, éthers méthylique, éthylique et amylique de la diamido-oxysulfobenzide.

---

#### Brevets anglais.

---

**727.** — *Fabrication du blanc de céruse.* — M. J. KAY, 120, Spring street (Lancaster). — 5 janvier 1885. — Ce brevet est relatif à un système particulier de broyeurs et de tamis.

**1472.** — *Fabrication des alcaloïdes du quinquina.* — M. P. GIACOSA, à Turin ; représenté par M. FR. WIRTH. — 15 janvier 1885. — L'inventeur extrait des alcaloïdes du quinquina de certaines plantes du genre artemisia, qui en renferment. Il traite principalement l'*artemisia abrotanum* par les procédés employés pour les écorces de quinquina.

**2491.** — *Production du chlorhydrate d'ammoniaque.* — M. TH. HESKIN, 37, Cobden street ; Preston (Lancaster). — 31 janvier 1885. — On fait arriver sous pression de l'hydrogène sulfuré dans une solution de borate de soude. On obtient de cette manière de l'acide borique qu'on recueille et qu'on dissout dans le double de son poids d'une solution concentrée d'ammoniaque. Sur la solution chaude du borate d'ammoniaque ainsi obtenu, on fait agir le chlorure de sodium jusqu'à saturation. Par refroidissement lent on obtient un dépôt de borate de soude et une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. A cette solution on ajoute

une nouvelle proportion d'acide borique, puis d'ammoniaque et on fait encore agir le chlorure de sodium. En laissant reposer le mélange on obtient le chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé.

2996. — *Purification du bicarbonate de soude.* — MM. L. Moss et G. JARMAY, à Wirmington (Chester). — 9 février 1885. — Pour débarrasser le bicarbonate de soude, obtenu par le procédé à l'ammoniaque, des faibles impuretés dont il est souillé, et notamment d'une trace d'ammoniaque, l'inventeur fait recristalliser dans l'eau le produit brut. La dissolution peut être faite à 60° à la pression ordinaire ou à une température plus élevée si on opère sous pression ou dans une atmosphère d'acide carbonique.

3059. — *Traitement de l'acide sulfureux dans la fabrication des sulfites ou des bisulfites.* — M. SCHOLEFIED. — 11 février 1885. — Pour obtenir la pression nécessaire à la dissolution de l'acide sulfureux dans les différents liquides destinés à la production de sulfites et de bisulfites, l'inventeur injecte l'acide sulfureux provenant des fours à pyrites au moyen d'un courant de vapeur d'eau ou d'air.

3673. — *Fabrication de la soude et de l'acide chlorhydrique.* — MM. CH. WIGG, 6, Water street, Liverpool et J. PRATT, à Runcorn (Chester). — 21 février 1884. — L'inventeur a spécialement pour but d'extraire l'acide chlorhydrique qui, dans la fabrication actuelle de la soude au moyen du procédé à l'ammoniaque, est éliminé à l'état de chlorure de calcium.

On fait bouillir la liqueur provenant de la fabrication du bicarbonate de soude, de manière à recueillir l'ammoniaque libre, puis on évapore à sec la solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel ainsi obtenu est entièrement mélangé à un poids équivalent de carbonate de chaux bien pulvérisé. En chauffant le mélange, on extrait par sublimation le carbonate d'ammoniaque et il reste une masse poreuse de chlorure de calcium qui traitée par l'acide sulfurique laisse dégager la totalité de son acide chlorhydrique.

Le gérant : G. MASSON.

---

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.**

---

**ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.**

---

**CHIMIE GÉNÉRALE.**

---

**Sur l'action de la lumière dans les réactions chimiques ;**  
par **M. D. AMATO** (1).

L'auteur a étudié l'action de la lumière et de la chaleur sur les réactions chimiques. Il est arrivé à des résultats présentant un grand intérêt, et qui montrent que bien des décompositions et des combinaisons attribuées à l'action exclusive de la lumière sont dues à la lumière et à la chaleur, ou à ce dernier agent seul. Voici les points sur lesquels ont porté ses études.

**I. Décomposition de l'hydrogène phosphoré liquide.** — Cette décomposition est attribuée généralement à la lumière. L'auteur prouve :

1° Qu'on peut exposer ce corps à la lumière solaire directe à 10° sans qu'il y ait trace de décomposition ;

2° Que ce phosphore, recueilli sur l'eau à une température de 10-12°, se transforme en phosphore solide et en acide phosphoreux sous l'action de l'oxygène dissous dans l'eau et non sous l'action de la lumière ;

3° Que la chaleur solaire seule, sans lumière, est sans action.

**II. Action de la lumière sur le mélange de chlore et d'hydrogène.**

1° On peut exposer impunément le mélange refroidi à une température de 12° au-dessous de 0 à la lumière solaire ; il n'y a pas trace de combinaison de deux gaz ;

2° La chaleur solaire seule (29°) est impuissante à produire les combinaisons sans intervention de la lumière.

**III. Action de la lumière sur le chlorure d'argent.** — La lumière ou la chaleur seules n'agissent pas sur ce sel ; l'intervention des deux agents est nécessaire. On peut constater facilement que, pendant les journées d'hiver, par un temps serein et froid, le

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 57.



chlorure d'argent noircit beaucoup plus lentement qu'en été à la lumière diffuse.

IV. *Action de la lumière sur la liqueur de Fehling.* — La lumière seule n'agit pas sur ce réactif. Sa décomposition est due à la présence de poussières organiques, à l'abri desquelles il se conserve indéfiniment, lors même qu'il est exposé en pleine lumière.

G. DE B.

### CHIMIE MINÉRALE.

**De l'action du sulfite de zinc et du sulfite de chrome sur l'hydrate manganique ;** par M. G. SCURATI-MANZONI (1).

L'auteur a démontré, il y a quelque temps, que le sulfite d'aluminium réduit à froid en dissolution aqueuse l'hydrate manganique. Le sulfite de zinc et le sulfite de chrome donnent également cette réaction à l'ébullition ; il se forme un sel manganem soluble, et de l'hydrate de chrome ou de zinc. En revanche les sulfites de sodium, de potassium et le sulfite manganoux n'ont aucune action.

Ces réactions peuvent présenter une certaine importance pour l'industrie de la teinture. En passant, par exemple, un tissu teint en bistre de manganèse dans une dissolution bouillante de sulfite de chrome, la fibre passera du brun au vert par suite de la fixation d'hydrate de chrome, qui peut en outre servir de mordant.

Une manière commode pour préparer le sulfite d'aluminium ou de chrome consiste à dissoudre dans le moins d'eau possible des quantités équimoléculaires de sulfate d'aluminium et de sulfite de soude. Par le refroidissement, la presque totalité du sulfate de sodium formé cristallise, le sulfite aluminique restant dans les eaux-mères. Par le sulfite de chrome, on opère de la même manière en remplaçant le sulfite d'aluminium par l'alun de chrome. Voici quelles sont les proportions en poids à employer :

Pour le sulfite aluminique :

- 400 p. de sulfate d'aluminium cristallisé,
- 453 p. de sulfite de soude cristallisé,
- 1000 p. d'eau.

Pour le sulfite de chrome :

- 100 p. d'alun de chrome,
- 75 p. de sulfite de soude.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 359.

Pratiquement, il est même inutile de séparer le sulfate de soude formé dans les deux cas, car il ne gêne nullement l'action du sulfite sur l'hydrate manganique.

G. DE B.

Sur la préparation de l'hydrosulfite de sodium;

par M. G. SCURATI-MANZONI (1).

L'auteur remplace, dans le procédé Schützenberger, le zinc par le couple zinc-cuivre de Gladstone et Tribe. On arrive ainsi à réduire des dissolutions même très étendues de bisulfite de soude.

G. DE B.

Sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels ammoniacaux; par M. G. PELLIZZARI (2).

Il existe beaucoup de corps organiques à fonction acide, qui peuvent absorber une quantité d'ammoniaque supérieure à celle indiquée par la basicité de l'acide. Cette absorption se fait à la température ordinaire. En supprimant le courant de gaz ammoniac, quelques-uns de ces corps perdent l'excès d'alcali; pour d'autres, l'intervention de la chaleur est nécessaire. En général, ces composés sursaturés sont doués de peu de stabilité.

L'auteur a répété les expériences de Blonde au (*Comptes rendus*, t. 58, p. 1044; t. 61, p. 378) sur l'action de l'ammoniaque sur la pyroxyline. Contrairement aux assertions de cet auteur, la fixation d'ammoniaque a lieu sans élimination d'eau. Par l'action prolongée de l'ammoniaque, le coton-poudre se liquéfie; on obtient un sirop brun, qui perd de l'ammoniaque à l'air et se solidifie; le produit renferme du nitrate ammoniac et une matière brune amorphe, brûlant difficilement. La quantité de  $AzH^3$  fixée peut atteindre 25 0/0 du poids du pyroxyle employé.

G. DE B.

Sur la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène à l'obscurité; par M. L. RICCIARDI (3).

Malgré les expériences de Grobe, Jacobi et Hofmann sur le gaz tonnant, quelques chimistes, notamment M. Silvestri, ont admis que le mélange d'oxygène et d'hydrogène obtenu par l'électrolyse formait de l'eau au bout d'un temps prolongé. L'auteur a répété les expériences de M. Silvestri et est arrivé à des résultats tout opposés. Des flacons pleins de gaz tonnant, bouchés à l'émeri et

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 361.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 362.

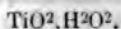
(3) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 20.

plongeant dans l'eau, ont été exposés pendant un an au soleil, à la lumière diffuse ou conservés à l'abri de la lumière. Dans aucun des trois cas, on n'a constaté de combinaison de gaz. G. DE B.

**Sur une nouvelle série de composés du titane ;**

par M. A. PICCINI (1).

L'auteur a montré dans une communication précédente (*Bull.*, t. 41, p. 51) qu'en ajoutant de l'eau oxygénée à une dissolution sulfurique d'acide titanique, on obtient un liquide rouge jaune, qui ne donne la réaction de Barreswill que lorsqu'on a atteint le rapport



L'auteur a entrepris de rechercher si on a affaire à un corps bien défini ou à un composé moléculaire.

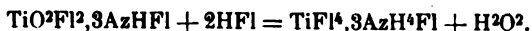
En neutralisant le liquide par l'ammoniaque, on obtient une dissolution d'un jaune clair qui, additionnée de fluorure neutre d'ammonium, donne un précipité formé d'octaèdres réguliers, microscopiques. On obtient aussi quelquefois des aiguilles très fines et très brillantes. On peut obtenir ces deux produits par une tout autre voie.

On réduit le fluotitanate d'ammonium en dissolution dans le fluorure d'ammonium par le courant électrique ; on obtient le fluosel  $\text{Ti}^2\text{Fl}^{6.6}\text{AzH}^4\text{Fl}$  sous forme d'un précipité cristallin de couleur violette, tout à fait insoluble dans les dissolutions de fluorure d'ammonium ; on filtre, on lave à l'eau, au fluorure d'ammonium et à l'alcool. On expose le produit à l'air ; peu à peu il devient d'un jaune intense et soluble dans l'eau ; la dissolution s'altère à la température ordinaire en dégageant des gaz. Évaporée à l'air, elle donne des octaèdres microscopiques à côté de fines aiguilles qu'il est impossible de séparer mécaniquement. Si on dissout le tout dans l'eau et qu'on précipite par le fluorure d'ammonium, on n'obtient que la forme octaédrique. La dissolution jaune, additionnée d'acide sulfurique, réduit le permanganate en dégageant de l'oxygène. Les cristaux octaédriques sont anhydres et ont pour formule  $\text{TiO}^2\text{Fl}^{1.3}\text{AzH}^4\text{Fl}$ . Les aiguilles sont constituées par un fluo-oxytel hydraté, conservant moins de fluorure d'ammonium que le sel octaédrique.

Cette nouvelle série de fluo-oxytels a pour radical acide  $\text{TiO}^2$ , dans lequel l'atome d'oxygène est remplacé par  $\text{Fl}^2$ . Ces corps

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 38.

sont donc analogues aux fluo-oxymolybdates et aux fluo-oxytungstates, dont ils diffèrent totalement par leur constitution. Les fluo-oxytitanates sont en effet de véritables peroxydes. La dissolution jaune du sel octaédrique est décolorée par l'acide fluorhydrique; le fluor remplace l'oxygène atome pour atome, le groupe  $O^2$  fonctionnant comme radical divalent.



G. DE B.

**Sur l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le trichlorure de bismuth ; par M. A. CAVAZZI (1).**

En faisant arriver une dissolution de trichlorure de bismuth dans une atmosphère de gaz hydrogène phosphoré, il se forme un précipité qui, desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, fournit à l'analyse des chiffres qui correspondent à un atome de bismuth pour un atome de phosphore, plus une certaine quantité de chlore. Ce corps dérive de la décomposition par l'eau d'une substance noire formée en premier lieu, qui perd rapidement du phosphore et du chlore. L'ébullition avec l'eau enlève la totalité du phosphore et du chlore, et il reste une poudre grise de bismuth métallique.

En faisant agir le chlorure de bismuth sec, chauffé à  $100^\circ$ , sur l'hydrogène phosphoré, l'auteur a obtenu un corps noir et un dégagement de  $HCl$ . Le corps noir est probablement le phosphure  $BiPh$ . Il brûle à une température peu élevée, en donnant un résidu de bismuth non entièrement exempt de phosphore. G. DE B.

**Sur quelques nouveaux composés du bismuth ;**  
par M. A. CAVAZZI (2).

*Citrate neutre de bismuth*  $BiC^6H^5O^7$ . — On fait bouillir le nitrate de bismuth en poudre avec une dissolution d'acide citrique. Pour un gramme de bismuth on emploie un gramme d'acide citrique. Le précipité commence par se dissoudre; par une ébullition prolongée le citrate neutre se dépose sous forme de grains blancs, qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution étendue d'acide citrique et qu'on lave à l'eau froide.

*Citrate basique*  $BiC^6H^5O^7.4BiO^3H^3$ . — On l'obtient en chauffant le citrate ammoniacal obtenu en dissolvant le citrate neutre dans l'ammoniaque.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 219.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 280.

En faisant bouillir des dissolutions ammoniacales de citrate de bismuth, il paraît se former du citrate de *bismuthyl-diammonium*  $\text{BiO}(\text{AzH}^+)_2\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7$  qui perd de l'ammoniaque en donnant un sel acide  $\text{BiO}(\text{AzH}^+)\text{H.C}^6\text{H}^5\text{O}^7$ . Ces corps n'ont pas été isolés.

*Phosphate basique de bismuth*  $2\text{BiPhO}^4.3\text{BiO}^3$ . — On verse goutte à goutte une dissolution ammoniacale étendue de 6 grammes de citrate de bismuth dans une autre de 10 grammes de phosphate de sodium dissous dans 100 grammes d'eau et 50 centimètres cubes d'ammoniaque. On obtient un précipité blanc, très ténu, insoluble dans l'eau, soluble dans  $\text{HCl}$ .

*Arséniat basique de bismuth*  $2\text{BiAsO}^4.3\text{Bi}^2\text{O}^3$ . — On l'obtient comme le corps précédent, en substituant au phosphate l'arséniat de sodium.

C'est un corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux.

G. DE B.

#### Sur les combinaisons argentiques ammoniacales ;

par M. A. REYCHLER (1).

*Phosphate d'argent ammoniacal*. — La solution du phosphate d'argent dans l'ammoniaque ne fournit pas de cristaux quand on l'abandonne à elle-même. Additionnée d'alcool, elle donne un précipité blanc ; mais ce précipité est très instable et abandonne de l'ammoniaque, même à l'alcool, pour se convertir en phosphate d'argent jaune. Ce sel sec absorbe *très lentement* le gaz ammoniac ; l'absorption produite après 14 jours correspondait à 3.4 molécules  $\text{AzH}^3$  pour 1 moléc.  $\text{PO}^4\text{Ag}^3$  ; le produit étant encore jaunâtre, il paraît probable que le produit incolore renferme  $\text{PO}^4\text{Ag}^3.4\text{AzH}^3$ .

*Azotite d'argent mono-ammoniacal et iodure d'éthyle*. — Dans cette réaction, déjà signalée par l'auteur, il se produit, outre le nitrite d'éthyle, son isomère le *nitréthane* qui reste avec l'iodure d'argent formé et qu'on peut enlever au résidu par l'éther ou la benzine. Il se forme à peu près autant de nitréthane que de nitrite d'éthyle, comme cela a lieu avec l'azotate d'argent lui-même, d'après les indications de MM. V. Meyer et Stuber.

L'iodure de méthyle agit de la même manière, en donnant à la fois du nitrite de méthyle et du *nitrométhane*.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1840 et 2263. — *Les dérivés ammoniacaux des sels d'argent*. Thèse présentée à l'Université libre de Liège, 1884.

\* Dans aucun cas le radical alcoolique ne se porte sur l'ammoniaque.

1 *Citrate hexa-ammoniacal.* — Le citrate d'argent sec absorbe 4 à 5 moléc.  $\text{AzH}^3$  avec un dégagement de chaleur suffisant pour produire une décomposition partielle. Le même sel exige pour se dissoudre 6 moléc.  $\text{AzH}^3$  en solution aqueuse. Cette solution qui a perdu toute odeur ammoniacale, laisse déposer un liquide épais lorsqu'on l'additionne d'alcool. Ce dépôt sirupeux, lavé à l'alcool, renferme 2 moléc.  $\text{AzH}^3$  pour chaque atome d'argent, soit  $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7\text{Ag}^3.6\text{AzH}^3$ .

*Benzoate d'argent di-ammoniacal*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^3\text{Ag}.2\text{AzH}^3$ . — Ce produit obtenu par  $\text{AzH}^3$  gazeux et le benzoate d'argent, est soluble dans l'eau.

*Picrate d'argent ammoniacal.* — L'auteur confirme les indications de Carey-Lea relativement au sel diammoniacal (*Répert. Ch. pure*, 1881). Ce sel retient énergiquement l'ammoniaque, ce qui paraît dû à la présence des groupes  $\text{AzO}^3$ . Le *picrate d'ammonium* lui-même absorbe 4 moléc.  $\text{AzH}^3$  à 0°.

Quant à la constitution des combinaisons décrites dans les différentes notes dont nous avons rendu compte, l'auteur les envisage comme dérivant des *ortho*-acides dont les acides ordinaires ne sont que des anhydrides. Ainsi, l'acide sulfurique  $\text{SO}^4\text{H}^2$  peut être envisagé comme anhydride de  $\text{S}(\text{OH})^6$  avec le soufre hexatomique; le carbonate de sodium est l'anhydride de l'orthocarbonate  $\text{C}(\text{OH})^3_{(\text{ONa})^3}$ . Ces composés peuvent fixer non seulement de l'eau d'hydratation, mais aussi de l'ammoniaque. On a ainsi pour le benzoate d'argent diammoniacal et pour l'azotate ammoniacal,

par exemple, les formules  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \begin{array}{l} \text{OAzH}^4 \\ \text{AzH}^2 \\ \text{OAg} \end{array}$ ,  $\text{Az} \begin{array}{l} =\text{O} \\ -\text{OH} \\ -\text{AzH}^2 \\ -\text{OAg} \end{array}$ , etc.

Ce qui tend à démontrer que ces combinaisons ne renferment pas des amidures métalliques, tel que  $\text{AzH}^2\text{Ag}$ , c'est l'action de l'iodure d'éthyle qui met en liberté de l'ammoniaque sans donner naissance à des amines.

ED. W.

**Sur le phosphate d'argent ammoniacal :** par M. O. WIDMAN (1).

L'auteur rappelle que dans un mémoire publié en 1874, en langue suédoise, et dont il n'a été rendu compte nulle part, il

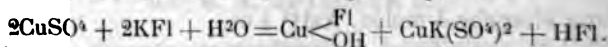
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2284.

a fait connaître un phosphate d'argent ammoniacal *cristallisé*  $\text{PO}^4\text{Ag}^3.4\text{AzH}^3$ , qu'il a obtenu en exposant dans un dessiccateur, sur de la chaux mélangée de sel ammoniac, une solution ammoniacale de  $\text{PO}^4\text{Ag}^3$ .

Le composé ammoniacal cristallise en aiguilles incolores et limpides, devenant rapidement jaunes à l'air en perdant de l'ammoniaque. Ce sel est analogue à l'arséniate ammoniacal qu'a fait connaître l'auteur (*Bull.*, t. 20, p. 65). ED. W.

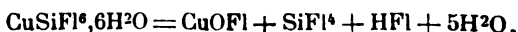
**Sur quelques composés fluorés du cuivre et sur l'oxyfluorure de cuprammonium** ; par M. L. BALBIANO (1).

*Fluorure de cuivre.* — En additionnant une dissolution de fluorure de potassium d'une dissolution de sulfate de cuivre, il se forme un précipité bleuâtre ; les eaux-mères, filtrées, renferment du sulfate double de cuivre et de potassium et de l'acide fluorhydrique libre. Le précipité, lavé à l'eau, est desséché dans le vide sur l'acide sulfurique. C'est de l'*oxyfluorure de cuivre*. La réaction peut donc être exprimée par l'équation



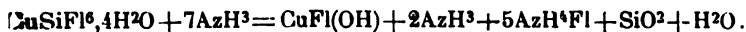
Le fluorure de cuivre  $\text{CuFl}^2$  a été obtenu en dissolvant le carbonate de cuivre pur dans l'acide fluorhydrique et en précipitant la liqueur par l'alcool concentré ; on évite ainsi la formation d'oxyfluorure. Le précipité cristallin est lavé avec de l'alcool à 95° et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique. A cet état, il renferme deux molécules d'eau de cristallisation. En faisant passer un courant d'ammoniaque sur le fluorure de cuivre, il se forme un produit entièrement soluble en bleu dans l'eau ; l'addition d'alcool fait naître un précipité pulvérulent bleuâtre, insoluble dans l'eau, constitué par l'oxyfluorure  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Fl}$  ; la dissolution alcoolique, évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, fournit une masse bleue, constituée par un *oxyfluorure cuprammonique* qui paraît avoir pour formule  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Fl}, 2\text{AzH}^3$ . La dissolution alcoolique, chauffée à 40-50°, se trouble et donne de l'oxyfluorure de cuivre.

*Fluosilicate de cuivre.* — Ce sel, déjà obtenu par Berzélius, cristallise avec six molécules d'eau. Chauffé à 80-90°, il perd  $2\text{H}^2\text{O}$  ; à une température plus élevée, il se décompose d'après l'équation



(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 74.

Ce corps absorbe 43-44 0/0 d'ammoniaque. Il se forme de l'oxyfluorure de cu, d'ammonium, et le silicium est éliminé à l'état de silice. La réaction est la suivante :



G. DE B.

### CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide tartrique dans les lies de vin ;  
par M. V. OLIVERI (1).

L'acide tartrique existe dans les lies à l'état de bitartrate de potassium et de tartrate neutre de calcium. L'auteur a modifié de la manière suivante les procédés actuellement usités. On commence par éliminer l'acide sulfurique contenu à l'état de sel de calcium par le chlorure de baryum, on précipite la chaux à l'état d'oxalate, on transforme les chiffres trouvés en sulfate et on déduit de ce chiffre la quantité de sulfate contenue à l'état de sel calcique ; on a ainsi la teneur en tartrate de calcium. Finalement on précipite l'acide tartrique à l'état de sel de calcium, on dose la chaux à l'état de sulfate et on déduit du chiffre trouvé la quantité de sulfate provenant du tartrate calcique. On a ainsi la teneur en bitartrate de potassium.

Voici le mode opératoire recommandé par l'auteur. On fait digérer, pendant 24 heures, 10 grammes de lies pulvérisés et desséchés à 100° avec 40<sup>cc</sup> d'eau et 5<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On filtre, on lave à l'eau acidulée et on dose dans le liquide acide le sulfate de calcium au moyen d'une dissolution titrée de chlorure de baryum. L'acide sulfurique étant ainsi éliminé, on divise la liqueur en deux parties égales ; on précipite dans l'une la chaux par l'oxalate d'ammonium et on neutralise par de l'ammoniaque en léger excès ; on filtre l'oxalate et on le transforme en sulfate. La quantité  $x$  de tartrate neutre de calcium contenu dans 5 grammes de lie sera donnée par l'expression

$$x = \frac{(A - A')65}{34}$$

où  $A$  = poids de sulfate de calcium fourni par l'oxalate ;

$A'$  = poids de la moitié du  $\text{CaSO}_4$  trouvé par le  $\text{BaCl}_2$ .

La seconde portion du liquide est additionnée de  $\text{CaCl}_2$  ; on neu-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 453.



tralisée incomplètement par NaOH et on achève la saturation l'ammoniaque en léger excès. On laisse reposer pendant 12 heures. Au bout de ce temps la totalité d'acide tartrique trouve précipitée à l'état de sel calcique. On filtre, on sèche à et on transforme la chaux en sulfate. La quantité  $x'$  de tartre de calcium est donnée par l'expression

$$x' = \frac{B \times 85}{31},$$

B, représentant le poids de sulfate de calcium obtenu avec la totalité du tartrate.

La quantité  $y$  de bitartrate de potassium, contenue dans 5 grammes de lie est donnée par l'équation

$$y = \frac{(x' - x) 47}{65} \quad (1)$$

Pour obtenir des résultats tout à fait exacts, il faut prendre les précautions suivantes :

I. Le tartrate de calcium précipité se colle fréquemment parois du vase dans lequel on fait l'expérience ; on le détache facilement en le dissolvant dans la moindre quantité possible d'acétulée et en reprécipitant par l'ammoniaque.

II. Le tartrate de calcium est légèrement soluble dans l'eau ; il faut donc mesurer les liqueurs d'où on a précipité le tartre, les eaux de lavage et ajouter au chiffre B autant de fois 0,6 qu'il y a de centimètres cubes de liquide.

Cette méthode donne des résultats très exacts. Nous citons deux analyses exécutées par l'auteur pour donner une idée de la valeur du procédé :

|    | Mélange de                                                     |        | Trouvé |
|----|----------------------------------------------------------------|--------|--------|
| I  | SO <sup>4</sup> Ca. . . . .                                    | 0.6345 | 0.6320 |
|    | C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>6</sup> K. . . . .        | 0.9870 | 0.9920 |
|    | C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>6</sup> Ca + 4Aq. . . . . | 0.6635 | 0.6640 |
| II | SO <sup>4</sup> Ca. . . . .                                    | 0.0400 | 0.0394 |
|    | C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>6</sup> K. . . . .        | 0.4153 | 0.4161 |
|    | C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>6</sup> Ca + 4Aq. . . . . | 0.4195 | 0.4202 |

G. DE B

(1) L'expression  $\frac{47}{65}$  représente le rapport des poids moléculaires de C<sup>4</sup>

à C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>6</sup>Ca, 4Aq et  $\frac{65}{31}$  représente le rapport de C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>6</sup>Ca, 4Aq à CaSO<sup>4</sup>.

**Sur la recherche de l'azote dans les corps organiques ;**  
par M. C. GRAEBE (1).

L'auteur a trouvé qu'il n'est pas possible de déceler la présence de l'azote dans les corps diazoïques par la méthode de Lassaigne (action du potassium métallique). Il est probable que l'azote se dégage à l'état gazeux avant qu'il y ait eu formation de cyanogène. O. Jacobsen a fait remarquer que pour les corps sulfurés, la réaction peut également ne pas se produire. D'après l'auteur, il n'en est jamais ainsi toutes les fois qu'on prend un grand excès de potassium.

La formation de bleu de Prusse peut être constatée même en partant de sulfocyanate de potassium.

G. DE B.

**Séparation de l'arsenic d'avec l'étain et l'antimoine ;**  
par M. F. HUFSCMIDT (2).

L'auteur facilite la séparation de l'arsenic par le procédé de M. E. Fischer, distillation du mélange provenant de l'oxydation des sulfures par le chlorate de potassium et HCl (t. 26, p. 118) avec du chlorure ferreux, de manière à chasser le chlorure d'arsenic. En opérant la distillation avec une grande quantité d'acide chlorhydrique concentré et dans un courant continu de gaz chlorhydrique, le chlorure d'arsenic distille avec une grande facilité et se trouve en totalité dans ces 50 premiers centimètres cubes distillés. Pour éviter toute perte de matière, l'auteur fait passer les vapeurs dans un flacon de Woulff contenant de l'eau ou une lessive faible de potasse et maintenu froid. Il est bon de donner au tube amenant les vapeurs dans le liquide condensateur un fort diamètre pour en éviter l'obstruction. Le chlorure d'arsenic est ainsi entièrement retenu, ainsi que l'a constaté l'auteur en dosant l'acide arsénieux produit.

ED. W.

**Séparation du cuivre et du cadmium ; par M. P. GUCCI (3).**

Cette séparation est effectuée par le benzoate d'ammonium qui précipite intégralement le cuivre, tandis que le cadmium reste dissous et peut être précipité par l'hydrogène sulfuré. Le benzoate de cuivre est calciné et le résidu d'oxyde pesé.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1178.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2245.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2150.

**Dosages électrolytiques :** par M. Alex. CLASSEN (1).

Comme pile, l'auteur emploie de préférence deux éléments Bunsen, associés en quantité ou en tension, suivant les circonstances ; ou bien une machine Siemens portant une disposition de poulies graduées permettant de faire varier le nombre de tours de la machine de 700 à 100 par minute. L'électrode négative est une capsule de platine, bien polie, portée par un support métallique.

*Dosage du cuivre et du cadmium.* — La séparation électrolytique de ces métaux s'effectue facilement lorsqu'on emploie la solution des oxalates doubles ammoniacaux et deux couples Bunsen associés en quantité, procédé qu'a toujours suivi l'auteur pour séparer ces métaux de ceux qui ne se déposent qu'à l'aide de courants d'une plus forte tension. Il faut 10 à 12 heures pour séparer 0<sup>sr</sup>,15 de cuivre ou de cadmium.

*Séparation du cuivre et du fer, du cobalt et du nickel.* — On ajoute à la solution de ces métaux un excès d'oxalate ammonique et après avoir effectué le dépôt du cuivre on détermine celui du fer, du nickel ou du cobalt, en groupant les piles en tension. Pour séparer le cuivre du manganèse, il faut employer un courant très constant.

*Cuivre et zinc.* — Le cuivre est déposé avant le zinc lorsqu'on électrolyse les oxalates ammoniacaux de ces métaux ; mais on ne peut nettement effectuer les dépôts successifs qu'en ajoutant d'abord de l'acide sulfurique à l'électrolyte. Pour séparer le cuivre du cadmium, il faut aciduler l'électrolyte par l'acide azotique. L'antimoine, l'arsenic, le mercure et le bismuth ne peuvent être séparés du cuivre par ce procédé.

*Dosage de l'antimoine.* — Le dépôt électrolytique de l'antimoine de sa solution dans le sulfure ammonique présente quelques inconvénients. L'auteur préfère recourir aux sulfures de potassium ou de sodium, qui doivent être exempts de fer et d'alumine. La solution doit être très étendue et la force du courant de 2 à 3 centimètres cubes de gaz tonnant par minute. Il faut 4 à 5 heures pour déposer 0<sup>sr</sup>,1 d'antimoine.

Pour le dosage de l'étain, on opère sur la solution additionnée d'un excès de sulfure ammonique (les sulfures alcalins fixes ne fournissant pas de bons résultats).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2467 à 2485. — Voir les notes antérieures, *Bull.* t. 37, p. 184 et 525.

**Dosage du platine.** — Ce métal se dépose avec une extrême facilité. Si l'on emploie deux éléments en tension, le dépôt est du noir de platine. Avec un seul élément, le dépôt est si compact et si adhérent qu'il ne se distingue pas du platine de la capsule. Les résultats sont très rigoureux et l'auteur recommande ce procédé pour doser le platine dans les chloroplatinates, notamment celui de *potassium*. On dissout ce sel dans la quantité d'eau nécessaire, on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Il faut 4 heures pour déposer 0<sup>r</sup>,2 de platine.

**Fer et cobalt ou nickel.** — Les métaux se déposent ensemble, à l'état d'alliages, lorsqu'on électrolyse à chaud leur solution additionnée d'oxalate de potassium et d'oxalate d'ammonium. Après avoir déterminé le poids des métaux, on les redissout et on titre le fer par le permanganate. Pour un mélange de *fer* et de *zinc*, ce dernier se dépose en grande partie au début de l'électrolyse. Après le dépôt total, on titre le fer. Les résultats ne sont satisfaisants que lorsque le fer domine beaucoup.

**Fer et urane.** — La solution doit être additionnée d'un assez grand excès d'oxalate ammonique, pour maintenir l'urane dissous jusqu'à ce que tout le fer soit déposé, ce qui a lieu assez rapidement avec deux éléments Bunsen. On continue ensuite l'électrolyse de manière à décomposer tout l'oxalate ammonique; on chasse le carbonate ammonique produit et on dose l'urane comme à l'ordinaire. Le *zinc* se sépare de même de l'urane.

**Zinc et chrome.** — On n'ajoute qu'un faible excès d'oxalate ammonique à la solution des sels de zinc et de chrome.

Quand le zinc est déposé (à l'aide d'un courant donnant 10 centimètres cubes de gaz tonnant par minute), on continue le passage du courant pour détruire l'oxalate ammonique; l'oxyde de chrome se trouve en même temps converti en acide chromique qu'on dose par un des procédés ordinaires. Le *cobalt* et le *chrome* se séparent de même.

**Oxyde de chrome et urane.** — La solution additionnée d'oxalate d'ammonium donne un dépôt d'hydrate uranique tandis que le chrome se convertit en chromate d'ammonium. On fait passer le courant jusqu'à destruction de tout l'oxalate, on chasse le carbonate ammonique, on fait bouillir en solution et on ajoute un peu d'ammoniaque. Après 6 heures, on sépare le précipité uranique.

ED. W.

## CHIMIE INDUSTRIELLE.

**Sur la fabrication de la soude en Allemagne ;**  
par **M. Robert HASENCLEVER** (1).

L'auteur a divisé son article en plusieurs parties ; il décrit successivement l'état des diverses branches de la grande industrie chimique. On en trouvera ci-dessous des extraits aussi complets que le comporte la nature du *Bulletin* sur cette importante question.

*Acide sulfurique.* — La production de la pyrite a augmenté dans de grandes proportions, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

|               |                |
|---------------|----------------|
| 1862. . . . . | 22.311 tonnes. |
| 1867. . . . . | 78.190 —       |
| 1872. . . . . | 149.349 —      |
| 1877. . . . . | 100.918 —      |
| 1882. . . . . | 157.961 —      |

L'acide sulfurique produit en plus grande quantité est de l'acide à 60° Bé. Il est fabriqué généralement avec des pyrites allemandes ; une certaine quantité est obtenue dans les usines métallurgiques par grillage des blendes (sulfure de zinc). On a employé en 1882, 55,000 tonnes de pyrite d'Espagne ainsi que des pyrites de Norvège, de Hongrie, etc. Le tableau suivant rend compte de la production totale d'acide sulfurique suivant la provenance de la matière première brûlée :

|                                                         |            |                            |               |
|---------------------------------------------------------|------------|----------------------------|---------------|
| Pyrites allemandes.                                     | 130.892 t. | Rendement on acide 140°/o. | 183.249       |
| — d'Espagne .                                           | 55.000     | Rendement —                | 165 90.750    |
| — hongroises.)                                          | 9.000      | Rendement —                | 155 13.950    |
| — norvégien.)                                           |            |                            |               |
| Acide produit à Oker, Freiberg<br>et Mansfeld . . . . . |            | Rendement — —              | 40.200        |
| Blende. . . . .                                         |            | Rendement — —              | 30.000        |
|                                                         |            |                            | <hr/> 358.149 |

Il est erroné, et un simple calcul le démontre, de croire que les gaz provenant du grillage des pyrites soient beaucoup plus riches en acide sulfureux que ceux de la blende. En rapportant

(1) *Chemische Industrie*, t. 7, p. 78.

les chiffres calculés à 100 kilogrammes de soufre, on obtient les volumes gazeux suivants par l'emploi de

|                  |                   |
|------------------|-------------------|
| Soufre . . . . . | 642 mètres cubes. |
| Pyrite . . . . . | 800 —             |
| Blende . . . . . | 840 —             |

Les volumes des chambres de plomb doivent être dans ces rapports. L'écart entre la pyrite et la blende est donc insignifiant.

Tout récemment, Eichorn et Liebig ont fait breveter le modèle d'un four à blende qui paraît très avantageux ; nous renvoyons pour sa description au mémoire original.

On a réalisé de grands progrès dans la construction des chambres de plomb. On tend aujourd'hui à leur donner les plus grandes dimensions possibles, pour économiser le métal. Les perfectionnements apportés à la construction des appareils en platine, pour la concentration, sont trop connus pour que nous insistions là-dessus.

*Sulfate de soude et acide chlorhydrique.* — Le procédé Hargreaves n'est pas employé en Allemagne. La consommation de l'acide chlorhydrique a pris dernièrement une plus grande extension causée par l'emploi du procédé de fabrication des phosphates en partant des laitiers des aciéries. Ces laitiers concassés en morceaux de la grosseur d'un pois ou du poing, sont soumis à un grillage au rouge sombre, les sous-oxydes de fer et de manganèse se transforment en oxydes ; on pulvérise le produit et on l'épuise par de l'acide chlorhydrique à 1,50 B. La dissolution additionnée de chaux fournit un phosphate qui renferme 35 0/0 d'acide phosphorique. Les résidus d'extraction qui renferment 50 0/0 d'oxyde de fer, sont employés dans les hauts fourneaux.

La quantité d'acide chlorhydrique fabriquée en Allemagne atteint 126,450 tonnes, provenant de 18 fabriques de soude et 22,000 tonnes de 8 fabriques de potasse, en tout 148,450 tonnes.

*Carbonate de soude.* — La production atteignait, en 1877, 42,500 tonnes ; depuis elle a presque triplé. En 1888, elle était de 115,500 tonnes. La moitié de cette quantité était fabriquée par le procédé Solvay. La soude calcinée qui valait, en 1877, 23 marks, 28 fr. 50, les 100 kilogrammes, ne se paye plus aujourd'hui que dans les prix de 12-14 marks, soit 15-17 fr. 50.

L'auteur entre ensuite dans des détails généralement connus

procédé Leblanc qui a régné sans partage pendant  
paraîtra définitivement de la grande industrie.

**Sur la fabrication de l'acide sulfurique et de  
en Angleterre : par M. G. LUNGE (1).**

Comme complément de l'article précédent, nous  
donner quelques données d'un article de M. Lunge  
industrie en Angleterre. La tonne dont il sera qu  
tonne anglaise de 1,016 kilogrammes. Les quantités  
importées ont été les suivantes :

|                |                 |
|----------------|-----------------|
| 1872 . . . . . | 516.299 tonnes. |
| 1877 . . . . . | 680.033 —       |
| 1882 . . . . . | 626.902 —       |
| 1883 . . . . . | 600.673 —       |

La majeure partie de ces pyrites provenait d'Espagne.  
La production d'acide sulfurique a donné les chiffres

|                |         |
|----------------|---------|
| 1878 . . . . . | 872.171 |
| 1880 . . . . . | 905.424 |
| 1882 . . . . . | 941.535 |
| 1883 . . . . . | 940.638 |

calculés en acide monohydraté  $H^2SO^4$ .

On fabrique en Angleterre une grande quantité d'acide  
rique au moyen de soufre (1/8 environ de la quantité

(carbonate, cristaux, soude caustique), calculés en  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  à 100 0/0.

|                |                 |
|----------------|-----------------|
| 1878 . . . . . | 326.203 tonnes. |
| 1880 . . . . . | 420.563         |
| 1882 . . . . . | 417.021         |
| 1883 . . . . . | 429.040         |

Il existe en Angleterre une seule fabrique de soude à l'ammoniaque (Brunner, Mond et C<sup>ie</sup>), qui a produit en 1883, 52,000 tonnes de soude à 48 (titre anglais).

La quantité de sel consommée et de chlorure de chaux fabriquée est donnée par le tableau suivant :

|                | Sel.    | Chlorure de chaux. |
|----------------|---------|--------------------|
| 1878 . . . . . | 568.342 | 106.044            |
| 1880 . . . . . | 700.016 | 131.606            |
| 1882 . . . . . | 679.935 | 135.170            |
| 1883 . . . . . | 708.070 | 141.868            |

On voit que, malgré l'élévation de prix des chlorures de chaux, due à une entente des fabricants, la production est restée stationnaire, et a même augmenté légèrement.

C'est à cette entente que les fabriques de soude Leblanc ont dû de pouvoir continuer la lutte contre la soude à l'ammoniaque. Ainsi qu'on l'a fait souvent remarquer, c'est que l'acide chlorhydrique, produit autrefois encombrant et négligé, est devenu le produit principal d'après lequel se règle la fabrication de la soude Leblanc.

G. DE B.

Sur la production directe de quelques couleurs d'aniline sur tissus; par M. L. MARGARY (1).

En chauffant en tubes scellés un morceau d'étoffe de coton teinte en fuchsine avec de l'iodure et de l'alcool méthyliques, on obtient successivement une teinture violette, puis verte, due évidemment à la formation de *triméthylrosaniline* (violet Hofmann) qui, fixant à son tour une molécule de  $\text{CH}_3\text{I}$ , fournit le vert méthyle.

En remplaçant l'étoffe teinte en fuchsine par un échantillon teint en violet de Paris, on obtient avec l'iodure de méthyle la production du vert.

Une étoffe teinte en fuchsine, chauffée avec de l'aniline, ne fournit du bleu que par addition d'une certaine quantité d'acide ben-

(1) *Gazetta chimica italiana*, t. 14, p. 268.



## CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'action du chlorure de zinc sur l'éther acétyl-  
amides de la série grasse; par MM. CANZONER

L'acétamide, chauffée à  $120^{\circ}$  avec de l'éther acétyl-  
du chlorure de zinc, donne lieu à une réaction avec  
dégagement d'acide carbonique considérable qui a  
que toujours l'explosion des tubes. Les auteurs ont  
manière plus approfondie la réaction avec la form

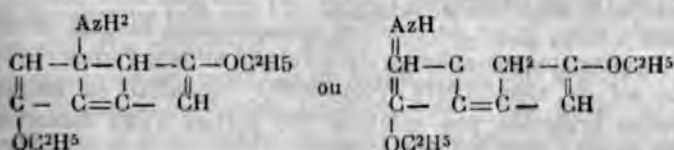
On chauffe pendant 12 heures, à  $100^{\circ}$ , 30 parties  
acétique, 5 grammes de formamide et 30 grammes  
zinc. A l'ouverture des tubes, il se dégage des t  
carbonique. On épuise par l'eau, on ajoute de l'  
drique et on épuise par l'éther; la dissolution acide  
de potasse, fournit une huile qu'on dessèche sur d  
potassium desséché et qu'on rectifie. On isole ainsi  
de distillations fractionnées, un liquide doué d'une  
ristique, assez agréable, qui bout à  $260-265^{\circ}$  et qu  
par l'éther lutidine-monocarbonique  $C^6H^5(CO.O$   
Il est probable qu'il se forme en premier lieu l'éther  
qui se scinde ensuite en acide carbonique et en é  
bonique. La potasse alcoolique saponifie l'éther  
l'acide  $C^6H^5(CO^2H)Az(CH^3)^2$  dont le chlorhydrate

corps basique, bouillant vers 300° et qui, purifié par cristallisation dans l'alcool étendu, se présente sous forme de fines aiguilles soyeuses, fusibles à 78-80°, douées d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Son chloroplatinate forme des cristaux d'un rouge-orange, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 195-197°.

Les auteurs admettent que cette base s'est formée d'après la réaction suivante :



et lui attribuent une des deux formules suivantes :



G. DE B.

#### Sur l'éthérification par double décomposition ;

par MM. BERTONI et TRUFFI (1).

Les auteurs ont étudié l'action du nitrite d'amyle sur les alcools propylique et isobutylique. En séparant les produits formés par distillation fractionnée, on a pu déterminer les limites de l'éthérification. Cette limite est de 52 0/0, pour l'alcool propylique et de 37 0/0 pour l'alcool isobutylique. En rapprochant ces chiffres des données précédentes (*Bull.*, t. 38, p. 612), pour l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, les auteurs entrent dans une série de considérations théoriques pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original.

Les nitrites alcooliques, ajoutés lentement à de l'acide sulfurique ou à un mélange d'acide sulfurique et de glycérine refroidi à 10°, ne se décomposent nullement.

Au bout de quelques jours, on ajoute de l'eau, on décante la couche insoluble ; le liquide acide est épuisé par l'éther puis distillé à l'aide de la vapeur surchauffée ; finalement, on rend le liquide alcalin et on distille. Il passe un corps basique qui paraît appartenir à la série pyridique.

G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 23.

**Sur un nouvel acide de la série lactique, acide  $\beta$ -oxyvalérique normal**  $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}.\text{OH}.\text{CO}^2\text{H}$ ; par **M. A. MENOZZI** (1).

On chauffe graduellement jusque vers  $100^\circ$  en vase clos de l'aldéhyde butyrique pure avec la quantité équivalente d'acide cyanhydrique pur à 40 0/0. Au bout de 5-6 heures, la réaction est complète; on obtient un liquide réfringent, insoluble dans l'eau, qui est constitué par le nitrile de l'acide  $\alpha$ -oxyvalérique. On obtient l'acide en traitant par l'acide chlorhydrique qui donne lieu à une réaction violente; on épuise par l'éther, on évapore et on reprend le résidu par la potasse; on chauffe à l'ébullition, on précipite par le sulfate de zinc et on décompose le sel de zinc pur par l'acide sulfurique. L'acide oxyvalérique ainsi obtenu se présente sous forme de lamelles transparentes, fusibles à  $31^\circ$ , très hygroscopiques, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

*Le sel de zinc*,  $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Zn} + 2\text{H}^2\text{O}$ , cristallise en longues aiguilles brillantes, peu solubles; 100 parties d'eau dissolvent 0,786 de sel à  $150^\circ$  et 1,011 à  $100^\circ$ .

*Le sel de calcium* est anhydre; 100 parties d'eau froide ou chaude en dissolvent 3.6 parties.

*Le sel de cadmium* est également anhydre. 100 parties d'eau dissolvent, à  $15^\circ$ , 0,832 parties de sel; à  $100^\circ$ , 0,983; il est plus soluble dans l'alcool.

*Le sel d'argent* est soluble à chaud, peu soluble à froid. Il cristallise en prismes brillants qui noircissent à la lumière.

*Éther éthylique*. — Obtenu par le sel d'argent et l'iodeure d'éthyle, il se présente sous forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, plus léger que l'eau,  $D = 0,9883$  à  $15^\circ$ , bouillant à  $190^\circ$ . Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

G. DE B.

**Sur la présence de la valérolactone dans l'acide pyroligneux**; par **M. M. GRODZKI** (2).

L'auteur a reconnu dans les portions de l'acide pyroligneux qui bouillent à une température élevée la présence de la lactone de l'acide valérianique normal. C'est un liquide bouillant à  $206^\circ$ , soluble dans l'eau, que l'oxydation par l'acide chromique transforme en acide succinique et acide acétique. Sa densité à  $20^\circ$  est 1,0831; il répond à la formule  $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$ .

A. FB.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 16.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1369.

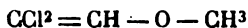
## De l'action de la chaleur sur le nitrate d'éthyle ;

par M. L. PRATESI (1).

Dans un tube à essais de grand diamètre et à parois assez épaisses, on introduit une certaine quantité de nitrate d'éthyle qu'on chauffe à l'ébullition; on plonge dans le liquide une lame en platine chauffée au rouge; il se produit dans le liquide une réaction assez vive, accompagnée d'un dégagement de chaleur; on peut entretenir la réaction en faisant arriver dans le tube un courant constant de nitrate d'éthyle qui se décompose au fur et à mesure en produits volatils. Le tube à essais communique à cet effet d'un côté avec un flacon de Mariotte ou un entonnoir à robinet, dont on règle le débit au moyen d'une pince à vis, et de l'autre avec un tube de fort diamètre ou une allonge munie de son côté d'un réfrigérant. On peut ainsi, en trois heures, décomposer jusqu'à 500 grammes de nitrate d'éthyle. Pendant la réaction, il distille un liquide incolore, doué d'une odeur des plus irritantes, et il se dégage des torrents de gaz ( $\text{CO}^2$  et  $\text{AzO}$  surtout). Il se condense dans l'allonge une substance amorphe, d'un blanc jaunâtre. Ce produit est azoté, amorphe, se décompose avec l'eau bouillante en donnant des vapeurs alcalines. Le liquide distillé, qui constitue 21 0/0 du poids du nitrate d'éthyle soumis à l'expérience, est soumis à la distillation fractionnée. La fraction au-dessous de  $95^\circ$  est trouble et fournit avec l'ammoniaque de l'hexaméthylène-amine; évaporé sur de la chaux et de l'acide sulfurique, il laisse un résidu cristallin constitué par de l'oxyméthylène. La quantité d'oxyméthylène obtenue atteint 0,8 0/0. Le rendement, quoique très faible, est plus élevé que celui fourni par les anciens procédés de préparation de ce corps. G. DE B.

Sur l'éther vinylméthyllique dichloré; par M. A. DENARO (2).

L'auteur a préparé l'éther vinylméthyllique dichloré



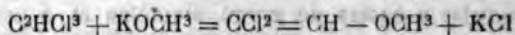
en chauffant à reflux, vers  $50-60^\circ$ , 104 grammes d'éthylène trichloré avec 144 grammes de méthylate de potassium. Par addition d'eau, le corps formé se sépare sous forme d'une huile épaisse, qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on rectifie.

On obtient un liquide bouillant à  $109-110^\circ$ ; densité = 1.2934

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 221.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 117.

à 0°, qui se décompose en partie à l'air avec dégagement d'acide chlorhydrique. Sa formation a lieu d'après l'équation



Traité par l'acide sulfurique étendu au bain-marie, il fournit de l'aldéhyde dichlorée  $\text{CHCl}^2\text{-COH}$ , fusible à 56-57°, ce qui permet d'établir sa constitution.

G. DE B.

**Sur l'oxyméthylène ; par M. L. PRATESI (1).**

En chauffant en tube scellé vers 115° de l'oxyméthylène avec des traces d'acide sulfurique, en ayant soin de chauffer simplement la partie du tube qui renferme le produit, de manière à permettre la sublimation dans la partie non chauffée, il se forme de fines aiguilles blanches. Pour cette expérience, il est de la plus haute importance d'employer des produits tout à fait secs. On purifie le produit obtenu par sublimation à une température de 45° environ. On peut obtenir des aiguilles très flexibles, ayant jusqu'à 10 centimètres de longueur. Ce corps fond à 60-61°; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; la dissolution est neutre, et réduit le nitrate d'argent ammoniacal en présence de potasse. Sa densité de vapeur assigne à ce corps la formule  $(\text{CH}^2\text{O})^3$ . Le corps obtenu autrefois par Boutleroff et envisagé par Hofmann comme du trioxyméthylène doit donc avoir une autre formule. L'auteur le formule provisoirement  $(\text{CH}^2\text{O})^2$  et réserve le nom d' $\alpha$ -trioxyméthylène pour le corps précédemment décrit.

G. DE B.

**Recherches sur l'affinité du carbone ; par M. A. GEUTHER (2).**

D'après l'auteur, le méthyléthylacétal obtenu par M. Buchanan en faisant agir le méthylate de sodium sur la chloréthylène éthylidénique  $\text{CH}^3.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ , ne serait qu'un mélange de diméthylacétal. Il en serait de même de l'acétal mixte que Wurtz a obtenu en oxydant un mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique.

Ce méthyléthylacétal, qui bout à 85°, se scinde par une série de distillations fractionnées en diméthylacétal et diéthylacétal. Ne pouvant obtenir ainsi un acétal mixte et ne pouvant établir par conséquent l'identité du méthyléthylacétal et de l'éthyleméthyla-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 44, p. 139.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 265.

acétal, l'auteur a engagé M. Rüben Kamp à préparer des éthers mixtes de l'aldéhyde en traitant la chloracétine, la propiochlorhydrine, etc., éthylidéniques par les sels d'argent. Il s'est trouvé que le produit est le même, quel que soit l'ordre des réactions ; que l'on fasse, par exemple, agir l'acétate d'argent sur la propiochlorhydrine ou le propionate d'argent sur l'acétochlorhydrine, on obtient le même acétopropionate  $\text{CH}^3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^3\text{O} \\ \text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^3\text{O} \end{smallmatrix}$ .

Il y a donc parité entre les diverses affinités du carbone.

ED. W.

**Sur quelques dérivés éthylidéniques et sur les affinités du carbone ; par M. RÜBEN KAMP (1).**

Le but de ces recherches est exposé dans la note précédente de M. Geuther. L'auteur fait connaître d'abord les tentatives faites sans succès pour obtenir un acétal mixte, puis il passe à l'étude des éthers éthylidéniques qu'on obtient par l'action des anhydrides et des chlorures d'acides sur l'aldéhyde.

*Action de l'acétate d'argent sur l'acétochlorhydrine éthylidénique.*— Cette acétochlorhydrine,  $\text{CH}^3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^3\text{H}^3\text{O} \end{smallmatrix}$ , découverte par M. Simpson et étudiée par M. Franchimont, est un liquide incolore, bouillant à 121°,5 (corrigé), d'une densité égale à 1,114. Traitée par l'acétate d'argent, elle donne la *diacétine*  $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OC}^3\text{H}^3\text{O})^2$ , étudiée par M. Franchimont et obtenue en premier par M. Geuther en traitant l'aldéhyde par l'anhydride acétique. Bout à 168°,4. Densité = 1,073 à 15°.

*Propiochlorhydrine éthylidénique*  $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OC}^3\text{H}^3\text{O})\text{Cl}$ . — Liquide incolore, fumant à l'air, distillant à 135°, décomposé lentement par l'eau ; densité à 15° = 1,071. Traité par le propionate d'argent, il donne le *dipropionate*  $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OC}^3\text{H}^3\text{O})^2$ , qui distille à 192°,2 (corrigé). Densité = 1,020 ; indice de réfraction 1,407.

*Butyrochlorhydrine et dibutyryne éthylidénique.* — La première est un liquide fumant, qui bout à 149°. Densité = 1,038 à 15°. La *dibutyryne*  $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OC}^4\text{H}^7\text{O})^2$  est un liquide incolore distillant à 215°,5. Densité = 0,9855 à 15° ; indice de réfraction = 1,411.

*Valérochlorhydrine*  $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OC}^5\text{H}^9\text{O})\text{Cl}$ . — Bout à 162° ; densité à 15° = 0,997. La *divalérine* bout à 225° (corrigé). Densité = 0,947 ; indice de réfraction = 1,414.

Par l'action des sels d'argent sur les chlorhydrines ci-dessus,

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 267 à 290.

l'auteur a préparé les éthers mixtes suivants dont la comparaison deux à deux montre qu'il y a toujours identité, quel que soit l'ordre des réactions ; ainsi, il y a identité entre l'*acétobutyrate*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{OC}^4\text{H}^7\text{O} \end{smallmatrix}$  et le *butyro-acétate*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^4\text{H}^7\text{O} \\ \text{OC}^2\text{H}^3\text{O} \end{smallmatrix}$ .

|                           | Point d'ébullition<br>(corrigé) | Densité 15° | Indice de<br>réfraction. |
|---------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| Acétopropionate . . . . . | 178°,6                          | 1.046       | 1.402                    |
| Propionacétate . . . . .  | 178°,7                          | 1.042       | 1.4015                   |
| Acétobutyrate. . . . .    | 192°,4                          | 1.016       | 1.4065                   |
| Butyro-acétate . . . . .  | 192°,8                          | 1.013       | 1.4065                   |
| Acétovalérate . . . . .   | 194-199                         | 0.991       | 1.4080                   |
| Valéro-acétate. . . . .   | 194-199                         | 0.991       | 1.4075                   |

D'un homologue au suivant, le point d'ébullition présente une différence de 14°, sauf pour les éthers valérianiques (différence 10°), parce que l'on n'a pas pris l'acide normal. La densité baisse lorsqu'on s'élève dans la série homologue ; l'indice de réfraction va en augmentant.

ED. W.

Sur la condensation de l'acétone et de l'oxyde de méthyle avec les amides de la série grasse ; par MM. CANZONERI et SPICA (1).

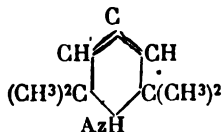
Les auteurs ont étudié la condensation de l'acétone et de l'acétamide dans l'espoir de réaliser la synthèse de la  $\beta$ . collidine. Les résultats obtenus ont été de toute autre nature.

I. *Acétone, acétamide et  $\text{ZnCl}_2$* .—On chauffe pendant 5 à 6 heures, à 135-140°, 20 grammes d'acétone, 8 grammes d'acétamide et 30 grammes  $\text{ZnCl}_2$ . Il se forme une masse visqueuse brune, qu'on dissout dans l'eau ; on rend le liquide alcalin et on épuise le liquide par l'éther ; on acidifie le liquide éthéré, on décante, on rend alcalin et on épuise de nouveau par l'éther. Le résidu de l'évaporation est soumis à la distillation fractionnée. On obtient principalement un corps bouillant à 160-162°, constitué par la *déhydro-triacétone-amine*  $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{Az}$  obtenu par Heintz en faisant agir l'ammoniaque sur l'acétone. La fraction 180-300° a fourni un alcaloïde bouillant vers 240°, doué d'une odeur pénétrante et s'altérant à l'air. Il paraît avoir pour formule  $\text{C}^{15}\text{H}^{23}\text{Az}$ . En même temps que ces alcaloïdes, il se forme des corps neutres qui restent dans l'éther acide et ne renferment pas d'azote.

II. *Acétone formamide et  $\text{ZnCl}_2$* .—En opérant comme ci-dessus avec 20 grammes d'acétone, 6 grammes de formamide et

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 341.

30 grammes de  $\text{ZnCl}_2$  à  $120^\circ$ , on obtient également la même *déhydro-triacétone-amine*



On en obtient jusqu'à 40 0/0 de la formamide employée.

III. *Acétone et acétamide* à  $400^\circ$ . — En chauffant pendant 5 heures un mélange d'acétone et d'acétamide à  $400^\circ$ , il se forme une masse visqueuse, constituée par un mélange complexe d'alcaloïdes à point d'ébullition élevé, qui renferment probablement de la *déhydrohexa-acétone-amine*  $\text{C}^{18}\text{H}^{27}\text{Az}$  et de la *déhydroheptacétone-amine*  $\text{C}^{21}\text{H}^{34}\text{Az}$ .

IV. *Oxyde de mésityle, acétamide et  $\text{ZnCl}_2$* . — En opérant comme il a été indiqué plus haut, on obtient de petites quantités d'alcaloïdes. La majeure partie bout à  $175\text{--}180^\circ$ ; elle est constituée par un liquide légèrement jaune, doué d'une odeur narcotique, différant de celle de la *déhydrotri-acétone amine*.

Cette base a pour formule  $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{AzO}$ . Les auteurs la nomment *oxy-hydro-collidine*. En perdant 1 molécule d'eau, elle pourrait peut-être donner de l'isocollidine ou la  $\beta$ . collidine elle-même, d'après l'équation.



G. DE B.

**Action de l'aldéhyde formique sur l'aniline ;**  
par M. L. PRATESI (1).

En mélangeant des dissolutions aqueuses très étendues d'oxyméthylène avec une dissolution aqueuse d'aniline, on obtient au bout de quelque temps des cristaux formés de lamelles microscopiques quadratiques. Si on emploie une quantité plus faible d'aniline, on obtient des cristaux prismatiques.

Les cristaux quadratiques, obtenus avec un excès d'aniline, desséchés sur de la chaux vive, fondent à  $48\text{--}49^\circ$ . La substance fournit un chloroplatinate qui a pour formule  $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ . Elle est probablement constituée par la diphenyl-méthylène-diamine  $\text{CH}_2(\text{AzH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^2$ .

Quant aux cristaux prismatiques, on les obtient à l'état de purté par des cristallisations répétées dans un mélange d'alcool et

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 351.



d'éther; ils fondent à 140-141° et paraissent identiques au corps obtenu dans les mêmes circonstances par Tollens (*Berichte*, t. 17, p. 653) et nommé par lui *anhydro-formaldéhyde-aniline*.

L'auteur l'envisage comme une diphenyldiméthylène-diamine  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^6\text{H}_5) \\ \text{Az}(\text{C}^6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH}_2$ ; il est probable qu'elle se forme aux dépens du corps précédemment décrit par perte d'aniline



Outre ces deux bases, il se forme, dans l'action de l'aldéhyde formique sur l'aniline, une troisième substance, également basique, presque insoluble dans l'alcool, infusible, qui correspond à la formule  $\text{C}^7\text{H}^7\text{Az}$  ou à un multiple. Elle est donc isomère ou polymère avec la diphenyl-diméthylène-diamine.

L'x. trioxyméthylène décrit, il y a quelque temps par l'auteur, ne réagit pas sur l'aniline. (Voir p. 278.)

G. DE B.

**De l'action des vapeurs nitreuses sur l'azotate de p.-bromo-aniline; par M. V. OLIVERI (1).**

La p.-bromo-aniline, fusible à 66°,4, transformée en nitrate, a été soumise à l'action des vapeurs nitreuses dégagées avec l'acide nitrique D = 1,39 et l'anhydride arsénieux. Dans ces circonstances, il s'est toujours formé, même à une très basse température, par l'action successive de l'eau bouillante, du p.-bromo-nitrophénol. Si en revanche on emploie pour préparer les vapeurs nitreuses de l'acide nitrique D = 1,32, on n'obtient que du p.-bromo-phénol, fusible à 66°. Ce fait prouve que les vapeurs nitreuses obtenues avec de l'acide nitrique D = 1,39 renferme de l'hypo-azotide  $\text{AzO}^2$ , qui nitre la p.-bromo-aniline, tandis que par l'emploi d'un acide plus étendu, on obtient exclusivement l'anhydride nitreux  $\text{Az}^2\text{O}^2$ . L'opinion de Lange, qui admet que pour préparer l'anhydride nitreux on doit se servir d'acide nitrique D = 1,30-1,35 se trouve ainsi confirmée indirectement.

G. DE B.

**Sur la constitution de l'amido-isobutylbenzine;**

par M. A. PAHL (2).

L'auteur a déterminé la constitution de l'amido-isobutylbenzine  $\text{C}^6\text{H}_4(\text{AzH}^2)(\text{C}^4\text{H}^9)$ , obtenue par l'action de l'alcool isobutylique à 230° sur l'aniline, de deux manières différentes:

I. En transformant l'amido-isobutylbenzine en un sel diazoïque

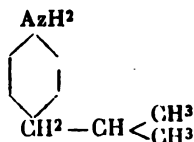
(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 450.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1232.

et en isobutylbenzine iodée et en oxydant le corps formé à l'état d'acide iodo-benzoïque.

II. En transformant la base successivement en cyanure, en acide isobutylbenzoïque et en un des acides phtaliques.

Ces recherches ont démontré que l'amido-isobutylbenzine appartient à la série para et qu'elle doit être formulée



I. *Isobutylbenzine iodée*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{I}(\text{C}^4\text{H}^9)$ . — On prépare le dérivé diazoïque du chlorhydrate d'amido-isobutylbenzine; on ajoute à la solution aqueuse un grand excès d'acide iodhydrique et on chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux; l'huile brune obtenue est traitée par la soude caustique pour éliminer le phénol formé et soumise à un traitement à la vapeur d'eau. Il distille une huile rougeâtre, que l'on purifie par des distillations répétées. Le corps obtenu est doué d'une odeur aromatique agréable et bout à 255-256° (corr.). Le rendement atteint 60 0/0 du rendement théorique.

Pour oxyder cette substance, on la chauffe pendant 4 heures à 200° avec un excès d'acide nitrique  $D = 1,12$ ; on reprend par la soude, on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se précipite des flocons blanc-rougeâtre, qu'on purifie par sublimation. On obtient des lamelles incolores, fusibles à 262°, qui présentent toutes les propriétés de l'acide iodobenzoïque. L'éther méthylique cristallise en longues aiguilles fusibles à 115°.

II. *Dilisobutylphénylsulfo-urée*  $\text{CS}(\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^4\text{H}^9)_2$ . — On chauffe à reflux de l'amido-isobutylbenzine avec du sulfure de carbone en excès; il se dégage de l'hydrogène sulfuré; au bout de quelques jours d'ébullition le dégagement du gaz cesse; on purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient des aiguilles fusibles à 192°, 5.

*Isobutylphénylsénévol*  $\text{C}^6\text{H}^9 - \text{C}^6\text{H}^4.\text{AzCS}$ . — On chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure 1 partie de la sulfo-urée avec 3 parties d'acide phosphorique,  $D = 1,7$ ; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on traite par la vapeur d'eau. Il distille une huile qui se solidifie dans le réfrigérant et qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne. Le sénévol cristallise en aiguilles fusibles à 42° et bout à 277°.

*Cyanure de butylphényle*  $C^4H^9-C^6H^4.CAz.$  — On chauffe à  $200^\circ$  dans un courant d'acide carbonique, du sénévol avec 4 parties de poudre de cuivre. On distille et on purifie le produit par distillation sur du cuivre métallique. Ce corps forme un liquide épais, incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, qui bout à  $238^\circ$ . Il ne se solidifie pas à  $-15^\circ$ . On en obtient 25 0/0 du poids du sénévol employé.

*Acide isobutylbenzoïque*  $C^4H^9.C^6H^4.CO^2H.$  — On chauffe le nitrile à  $160^\circ$  pendant 6 heures avec de la potasse alcoolique concentrée; on dissout dans l'eau, on fait bouillir avec du carbonate d'ammoniaque, on filtre et on évapore un excès d'acide chlorhydrique. L'acide formé est purifié par sublimation. Il cristallise en barbes de plumes, fusibles à  $159-161^\circ$ ; il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans la benzine à froid.

*Le sel d'argent*  $C^4H^9.C^6H^4.CO^2Ag$  est insoluble dans l'eau.

*Le sel de baryum* est anhydre, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. *Le sel de calcium* jouit de propriétés analogues.

*Isobutylbenzoate de méthyle*  $C^4H^9.C^6H^4.CO^2.CH^3.$  — A été obtenu en traitant le sel d'argent par l'iodure de méthyle. Il constitue un liquide incolore, presque inodore, bouillant à  $247^\circ$ . Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline étendue, il fournit de l'acide téréphtalique.

*Diisobutylphénylurée*  $CO(AzH.C^6H^4.C^4H^9)_2.$  — On peut préparer ce corps, soit en désulfurant la sulfo-urée correspondante par l'oxyde de mercure, soit en traitant par l'oxychlorure de carbone une dissolution benzinique d'amido-isobutylbenzine.

On obtient des aiguilles incolores, fusibles à  $283-284^\circ$ .

*Diisobutylphénylguanidine*  $C(AzH)(AzH.C^6H^4.C^4H^9)_2.$  — Préparée par la méthode usuelle (sulfo-urée, oxyde de plomb et ammoniaque), elle cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à  $173^\circ$ .

*Triisobutylphénylguanidine*  $\left\{ \begin{array}{l} (AzC^6H^4.C^4H^9) \\ (AzH.C^6H^4.C^4H^9)_2 \end{array} \right.$  — On chauffe à reflux la diisobutylphénylsulfo-urée en dissolution alcoolique avec de l'amido-isobutylbenzine et de l'oxyde de plomb. Par le refroidissement, la guanidine se sépare sous forme de petites aiguilles, fusibles à  $162-164^\circ$ . Le sulfure de carbone à  $160^\circ$  la scinde en sénévol et en sulfo-urée.

*Carbodiisobutylphénylamide*  $C(AzC^6H^4.C^4H^9)_2.$  — La sulfo-urée est soumise à l'action d'un excès d'oxyde de plomb. Le produit

obtenu constitue des cristaux granuleux, fusibles à 189°. Chauffé avec du sulfure de carbone à 170°, il ne donne que du sénévol.

G. DE B.

**Sur les dérivés de l'amido-propylbenzine ;**

par M. A. FRANCKSEN (1).

La préparation de l'amido-propylbenzine  $C^6H^4(C^3H^7)AzH^2$  s'effectue, d'après Louis, en chauffant un mélange de chlorure de zinc-anile et d'alcool propylique. Le meilleur rendement s'obtient en employant un grand excès de chlorure de zinc-anile et en chauffant à une température de 280°. En revanche, à cette température, la pression est telle que peu de tubes résistent.

*Chlorhydrate.* — Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Il fond à 203-204°. Le *bromhydrate* fond à 213°. L'iodhydrate se décompose très rapidement à l'air.

*Sulfo-urée*  $CS(AzH.C^6H^4.C^3H^7)^2$ . — On chauffe à reflux pendant plusieurs jours de l'amido-propylbenzine et du sulfure de carbone en excès. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient des lamelles blanches, brillantes, fusibles à 138°.

*Sulfo-urée*  $CS(AzH^2)(AzH.C^6H^4.C^3H^7)$ . — On évapore un mélange de chlorhydrate d'amido-propylbenzine et de sulfocyanate d'ammonium, on épuise par l'alcool le résidu de l'évaporation. Par le refroidissement, il se sépare des aiguilles blanches.

*Sénévol* (propylphénylsénévol)  $C^3H^7.C^6H^4.AzCS$ . — On chauffe à reflux 1 partie de dipropylphénylurée avec 3 parties d'acide phosphorique sirupeux. Au bout de 15 à 20 minutes, la réaction est terminée; on distille par un courant de vapeur d'eau qui entraîne le sénévol formé. Ce corps est liquide, incolore, devient jaunâtre à l'air; il se dissout dans l'alcool et dans l'éther et bout à 263°.

*Dipropylphénylurée*  $CO(AzH.C^6H^4.C^3H^7)^2$ . — On chauffe l'urée proprement dite à 150-170° avec un excès d'amido-propylbenzine. Il se dégage de l'ammoniaque. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient des aiguilles fusibles à 205°.

*Monopropylphénylurée*  $CO(AzH^2)(AzH.C^6H^4.C^3H^7)$ . — On ajoute à froid du cyanate de potasse à une dissolution aqueuse de chlorhydrate d'amido-propylbenzine; par évaporation l'urée cristallise; le résidu est traité par l'alcool à chaud et l'urée puri-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1225.

flée par cristallisation. On l'obtient sous forme de lamelles fusibles à 143°.

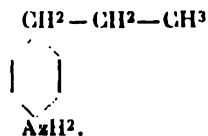
*Dipropylphénylguanidine*  $C(AzH)(AzH.C^6H^4.C^3H^7)^2$ . — On chauffe de la sulfo-urée avec de l'oxyde de plomb et un excès d'ammoniaque alcoolique. On filtre, on ajoute de l'eau; il se sépare de petites aiguilles blanches, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. La guanidine obtenue fond à 113°.

*Phényldipropylphénylguanidine*  $C(AzC^6H^5)(AzH.C^6H^4.C^3H^7)^2$ . — On l'obtient comme le corps précédent, en remplaçant l'ammoniaque par l'aniline. On filtre, on élimine l'alcool par distillation et on fait bouillir avec l'eau pour chasser l'excès d'aniline. La guanidine se trouve dans le résidu sous forme d'une résine jaune incristallisable, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

*Tripropylphénylguanidine*  $C(AzH.C^6H^4.C^3H^7)^3(AzC^6H^4.C^3H^7)$ . — On remplace dans la préparation du corps précédent l'aniline par l'amidopropylbenzine. Le corps obtenu ne cristallise pas. Traité par un excès de sulfure de carbone à 190-200° pendant 8 heures, il se scinde en dipropylphénylsulfo-urée et en propylphénylsénévol.

*Carhodipropylphénylamide*  $C(AzC^6H^4C^3H^7)^2$ . — On chauffe la dipropylphénylsulfo-urée avec de l'oxyde de plomb en suspension dans la benzine; on filtre; par le refroidissement il se sépare des aiguilles incolores, fusibles à 168°, douées d'une odeur de moutarde. Ce corps, chauffé au bain-marie avec de l'alcool étendu, se transforme en dipropylphénylurée, fusible à 205°. Le sulfure de carbone à 190° le transforme en propyl-phénylsénévol.

*Cyanure de propylphényl*  $C^3H^7-C^6H^4CAz$ . — On chauffe à 220° le propylphénylsénévol avec du cuivre en poudre à l'abri du contact de l'air. Il se manifeste d'abord une forte odeur de carbylamine; à 227-228° il distille un corps doué d'odeur aromatique, constitué par le nitrile cherché. Ce corps est saponifié par l'acide chlorhydrique à 200°, on obtient de l'acide p.-propylbenzoïque normal  $C^6H^4(C^3H^7)_{(1)}(CO^2H)_{(4)}$  fusible à 139°. L'amido-propylbenzine a donc pour formule de structure



G. DE R.

**Sur l'aldéhyde nitro-méthylsalicylique et ses dérivés ;**  
par M. A. SCHNELL (1).

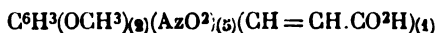
*Aldéhyde méthylsalicylique méτανitrée.*



On ajoute l'aldéhyde à l'acide nitrique fumant, en ayant soin de ne jamais dépasser 15°. On verse dans l'eau ; on purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient le corps nitré sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 89-90°. Le rendement atteint 105 0/0 du poids de l'aldéhyde employée. Ce corps n'a pu être réduit d'une manière satisfaisante ; le dérivé amidé qui doit prendre naissance est d'une instabilité extrême.

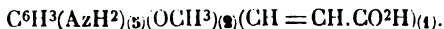
Le but que se proposait l'auteur, arriver à l'*oxy-aldéhyde* en passant par le dérivé diazoïque, a pu toutefois être atteint de la manière suivante au moyen des acides cumoniques correspondants.

*Acide ortho-méthoxycinnamique méτανitré.*



On chauffe pendant 6 heures à reflux, 5 parties d'aldéhyde méthylsalicylique méτανitrée avec 15 parties d'anhydride acétique et 5 parties d'acétate de sodium fondu. On traite par l'eau et on épuise par l'éther. La dissolution éthérée est agitée avec du carbonate de soude qui s'empare de l'acide. Par addition d'un acide, il se précipite des flocons gris, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient de fines aiguilles, fusibles à 238°. Les sels de cet acide sont solubles à chaud, sauf le sel de cuivre.

*Acide méta-amido-ortho-méthoxycinnamique.*



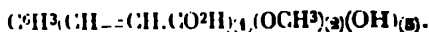
On dissout l'acide nitré dans l'ammoniaque et on ajoute la quantité nécessaire pour réduire le sulfate ferreux. On fait digérer pendant 20 min. au bain-marie et on sursature par l'acide acétique ; par le refroidissement, l'acide amidé se sépare en belles aiguilles qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Le corps obtenu fond à 189°. Cet acide peut être transformé en un *chlorure diazoïque*  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{Az}=\text{Az}.\text{Cl})_{(3)}(\text{OCH}^3)_{(2)}(\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{H})_{(1)}$  en opérant de la manière suivante :

On met une partie d'acide en suspension dans 3 parties d'acide chlorhydrique concentré et on ajoute peu à peu, en agitant, une dissolution de 0,5 de nitrite de soude dans 10 0/0 d'eau. On obtient

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1381.

un liquide d'un rouge brun, qui au bout d'un certain temps laisse déposer des cristaux jaunes du chlorure diazoïque qui se décomposent à 102°. Une dissolution de ce corps chauffée légèrement et additionnée d'acide nitrique, fournit le nitrate  $C^6H^3(CH=CH.CO^2H)_{(1)}(OCH^3)_{(2)}(Az=Az-AzO^3)_{(3)}$ , qui cristallise par le refroidissement en belles aiguilles jaunes, qui se décomposent en déflagrant à 151-152°.

*Acide méta-oxy-ortho-méthoxycinnamique*



On traite le nitrate du dérivé diazoïque par l'eau bouillante; il se dégage de l'azote; on épuise par l'éther; on évapore et on purifie le résidu par cristallisation dans l'eau bouillante. L'acide obtenu cristallise en aiguilles fusibles à 179-180°. Le sel de potassium, traité par l'iodure de méthyle fournit un éther ayant pour formule  $C^6H^3(CH=CH.CO^2H)_{(1)}(OCH^3)_{(2)}(OCH^3)_{(3)}$ . Il se forme en premier lieu l'éther *diméthylque*



que l'on saponifie par la potasse. La liqueur alcaline additionnée d'acide fournit des aiguilles d'un jaune clair, que l'on peut obtenir à l'état de pureté par cristallisation dans l'eau bouillante. Ce corps fond à 143°; la dissolution éthérée présente une fluorescence verte.

*Aldéhyde diméthoxybenzoïque*  $C^6H^3(COH)_{(1)}(OCH^3)_{(2)}(OCH^3)_{(3)}$ .  
On dissout une partie d'acide méta-ortho-diméthoxycinnamique dans le moins possible de carbonate de soude en dissolution aqueuse et on ramène à 100 volumes d'eau. On ajoute de suite à froid 1 p. de permanganate de potasse dissous dans 100 parties d'eau. On filtre, on épuise par l'éther et on agite la dissolution éthérée avec du bisulfite de soude qui enlève l'aldéhyde qui a pris naissance. Le produit est purifié par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. On obtient ainsi l'aldéhyde sous forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 50-51°.

Cette aldéhyde présente les propriétés attribuées par Hermann et Müller à l'aldéhyde diméthylgentianique. G. DE B.

**Préparation des aldéhydes aromatiques par le procédé de M. ÉTARD.** — Dérivés de l'aldéhyde métatoluique; par M. E. BORNEMANN (1).

Le procédé de M. Étard pour produire les aldéhydes aroma-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1462 à 1465.

tiques consiste à traiter le carbure correspondant par  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  et à décomposer le produit de la réaction par l'eau. Ce produit intermédiaire constitue une combinaison de la forme  $\text{R}.\text{CH}_2(\text{CrO}_2\text{Cl})_2$  ou  $\text{R}.\text{CH}(\text{CrO}_2\text{Cl})_2$  (voy. t. 33, p. 211) (1). L'auteur a appliqué cette méthode à la préparation des aldéhydes toluïques à l'aide du xylène. D'après M. Étard, on obtient de l'aldéhyde métatoluïque pure en partant d'un mélange des divers xylènes; ce résultat n'est pas conforme aux observations de l'auteur, qui a obtenu ainsi un mélange des aldéhydes isomériques; c'est le seul point, du reste, qu'il conteste à M. Étard. Il a préparé les diverses aldéhydes toluïques à l'aide des xylènes correspondants purs.

*Aldéhyde métatoluïque*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{CHO})_2$ . — On dissout 35 grammes de métaxylène et 100 grammes de chlorure de chrome chacun dans sept fois leurs poids environ de sulfure de carbone; puis l'on verse la solution de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  dans celle du xylène, par petites portions. Après quelque temps, il se dépose un précipité cristallin, d'un brun chocolat, constituant la combinaison  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{CrO}_2\text{Cl})_2$ . Il faut éviter une trop grande élévation de température et attendre, pour ajouter une nouvelle portion de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , que ce dépôt se soit effectué. Après douze heures, on recueille le précipité, on le lave avec  $\text{CS}_2$  et on le sèche à la trompe, au bain-marie. La combinaison obtenue est brun clair, pulvérulente et très hygroscopique. Une trop longue dessiccation est dangereuse, la combinaison pouvant se détruire avec une vive explosion. Cependant cette combinaison peut être portée à  $180^\circ$  sans se décomposer, et à  $200^\circ$  elle se transforme, en perdant  $2\text{HCl}$ , en une combinaison plus stable (Étard). On introduit par petites portions la combinaison chlorochromique dans de l'eau froide et, pour empêcher l'acide chromique produit dans la réaction, d'oxyder l'aldéhyde formée, on le détruit aussitôt par l'acide sulfureux, ou bien on enlève immédiatement l'aldéhyde par de l'éther. On combine cette aldéhyde avec le bisulfite de sodium, en agitant sa solution éthérée avec une solution concentrée de ce sel. Enfin, on la remet en liberté par  $\text{CO}_2\text{Na}_2$  et on la distille dans un courant de vapeur.

L'aldéhyde métatoluïque est une huile très réfringente, distillant à  $198-199^\circ$ .

L'aldéhyde orthotoluïque, préparée de même avec l'orthoxylène, bout à  $199-200^\circ$ . L'aldéhyde paratoluïque bout à  $204-205^\circ$ . Le

(1) Voir en outre : *Annales de chimie et de physique* (5), t. 22, p. 218.



rendement de ces aldéhydes atteint 70 à 80 centièmes de rendement théorique, ce qui montre que le procédé de M. Étard est très avantageux, à condition de suivre les prescriptions indiquées.

L'auteur a préparé les dérivés suivants de l'aldéhyde métatoluique :

*M.-xylidènephénylhydrazine*  $C^6H^4(CH^3)_1(CH=AzC^6H^5)_3$ . — On l'obtient par l'union directe de l'aldéhyde toluïque avec la phénylhydrazine. Elle cristallise dans l'alcool faible en prismes jaunâtres, fusibles à 91°; elle se colore en rouge à l'air et est peu soluble dans l'eau.

*M.-xylidène-aniline*  $C^6H^4(CH^3)(CH=AzC^6H^5)$ . — Huile à odeur aromatique, bouillant à 313-314°, qui se produit avec élévation de température par l'union directe de l'aldéhyde et de l'aniline.

*Nitrile m.-méthylphénylglycolique ou crésylglycolique*



— On arrose une molécule  $CAzK$  pulvérisée avec une solution éthérée d'une molécule d'aldéhyde métatoluique additionnée de  $HCl$ . Le nitrile reste, après évaporation de l'éther, sous forme d'une huile fluide incolore. Ce corps se dissout à 60-70° dans  $HCl$  concentré. Il paraît se comporter en général comme le nitrile phénylglycolique.

*L'acide m.-méthylphénylglycolique*  $C^6H^4.CH^3.CHO(OH)CO^2H$ , obtenu par la saponification du nitrile et purifié en passant par son sel de baryum, reste, par l'évaporation de sa solution éthérée, sous forme d'un sirop qui cristallise dans le vide. Après l'avoir exprimé, on le fait cristalliser dans la benzine bouillante, qui l'abandonne en lamelles brillantes, fusibles à 84°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau, peu solubles dans la benzine froide, insolubles dans la ligroïne. Son sel de baryum cristallise dans l'eau en mamelons feuilletés. Le sel d'ammonium donne avec le sulfate de cuivre un précipité cristallin bleu clair; avec l'acétate de plomb, un précipité cailleboté; avec  $SO^2Zn$ , un précipité cristallin que l'eau bouillante décompose.

*Nitrile m.-crésylanilidacétique*  $C^6H^4.CH^3.CH(C^6H^5.AzH)CAz$ .

— Lamelles brillantes, fusibles à 95°, obtenues en faisant digérer, à 100°, une solution éthérée d'une molécule de cyanhydrine métatoluique avec une molécule d'aniline, chassant l'éther et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool. On obtient l'amide correspondante  $C^6H^4.CH^3.CH(C^6H^5.AzH)COAzH^2$  en dissolvant le nitrile dans

$\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, versant la solution dans l'eau après vingt-quatre heures et sursaturant par l'ammoniaque. On la purifie par cristallisation dans l'alcool faible ou dans l'eau bouillante. Elle cristallise dans la benzine en aiguilles feutrées. Elle fond à  $127-128^\circ$ ; elle est insoluble dans l'eau froide et dans la ligroïne. L'ébullition avec  $\text{HCl}$  étendu la convertit en *acide m.-crésylanilidacétique*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3.\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^3\text{AzH})\text{CO}^2\text{H}$ , qui cristallise dans l'alcool en lamelles argentées, fusibles à  $137-139^\circ$  en se décomposant. Il donne des sels instables avec les acides minéraux. Les sels de cuivre et de zinc sont des précipités cristallins; le sel d'argent est caillotté et altérable.

*Acide m.-crésylamidacétique*  $\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzH}^2)\text{CO}^2\text{H}$ . — On chauffe à  $100^\circ$  en tubes scellés le nitrile crésylglycolique avec une quantité équivalente d'ammoniaque alcoolique. On traite la solution, qui est rouge, par  $\text{HCl}$  concentré; on ajoute assez d'alcool pour redissoudre l'huile qui se sépare et on fait bouillir au cohobateur. On réduit la solution à un petit volume, avec addition d'eau, et on neutralise exactement par  $\text{AzH}^3$ . L'acide amidé est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, etc. Il cristallise en lamelles hexagonales et se sublime à  $230^\circ$ . Les sels de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$  sont des précipités peu solubles.

*Dérivés nitrés de l'aldéhyde métatoluique.* Le dérivé *ortho-nitré*  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_1(\text{AzO}^2)_2(\text{COH})_3$ . — On ajoute l'aldéhyde à une solution d'azotate de potassium (un peu plus d'une molécule) dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on verse dans l'eau froide et on agite le tout avec du bisulfite, puis l'on décompose par la soude la combinaison cristalline qui se sépare. Après distillation dans un courant de vapeur, on obtient le dérivé nitré sous forme d'une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, etc. Ce corps présente tous les caractères du produit désigné par MM. Meister, Lucius et Brüning, sous le nom d'*aldéhyde o.-nitro-m.-méthylbenzoïque*, et donne le m.-méthylindigo par l'action de l'acétone et d'un alcali.

*Dinitro-m.-tolualdéhyde*  $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)_2.\text{CH}^3.\text{CHO}$ . — S'obtient comme le précédent, en doublant la quantité de  $\text{AzO}^2\text{K}$  et en chauffant à  $80-90^\circ$ . En étendant d'eau, le dérivé dinitré se précipite. Il cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles soyeuses blanches, fusibles à  $110-112^\circ$ , peu solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid. Il donne avec l'acétone et un alcali une matière colorante bleue, sans doute un m.-méthylindigo nitré.

*Acide méthylcinnamique*  $C^6H^5(CH^3)_1(CH=CH-CO^2H)_2$ . — On l'obtient en faisant bouillir doucement l'aldéhyde métatoluique (4 parties) avec de l'acétate de sodium sec (3 parties) et de l'anhydride acétique (10 parties). Après six heures, on verse le produit dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique. On épuise par l'éther, on agite la solution éthérée avec du carbonate de sodium et on remet l'acide en liberté de la solution alcaline. Cet acide cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, qui fondent à 110-111°. Il est peu soluble dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. La solution de son sel d'ammonium donne avec  $Fe^{2+}Cl^6$  un précipité *jaune*, insoluble dans l'eau bouillante. Les sels de Zn, Cu, Pb sont des précipités peu solubles. Le sel d'argent est un précipité caillebotté, cristallisable dans l'eau bouillante.

ED. W.

Sur le dinitrotoluène : par M. W. STAEDEL (1).

L'auteur a émis l'opinion que le dinitrotoluène fusible à 60-61° qui dérive de la dinitrotoluidine de M. Tiemann (fusible à 168°) a pour constitution  $C^6H^3(CH^3)_1(AzO^2)_2$  et 6; il en apporte la preuve. Lorsqu'on le réduit par le sulfure ammonique, il donne une nitrotoluidine fusible à 90-91°, cristallisable en aiguilles ou en lamelles jaunes, qu'on peut convertir, en passant par son dérivé diazoïque, en o-nitrotoluène, o-toluidine, o-crésol et acide salicylique. D'autre part, la nitration de la platalylo $ortho$ toluidine donne deux dérivés nitrés que l'ammoniaque alcoolique convertit à 100° en deux nitrotoluidines qu'on a séparées par cristallisation de leurs chlorhydrates. L'une fond à 90-91° et conduit également à l'o-nitrotoluène, etc. L'autre fond à 109° et correspond au p-nitrotoluène. — En résumé, la nitrotoluidine fusible à 90° renferme le groupe  $AzO^2$  aussi bien que  $AzH^2$  dans la position *ortho*, ce qui démontre la constitution du dinitrotoluène en question.

ED. W.

Sur l'essence de semen-contra. Contribution à l'histoire des terpènes : par MM. O. WALLACH et W. BRASS (2).

L'essence de semen-contra est formée, d'après M. Kraut, par le mélange d'un composé  $C^{10}H^{18}O$  et d'un terpène  $C^{10}H^{16}$ , le *cymène*, auquel Faust et Homeyer ont assigné plus tard la formule du cymène  $C^{10}H^{14}$ , d'après les analyses de Voelkel. Les au-

(1) Liebig's Annalen der Chemie, t. 225, p. 384.

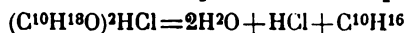
(2) Liebig's Annalen der Chemie, t. 225, p. 301 à 314.

teurs ont soumis cette essence à un nouvel examen. A la distillation fractionnée, elle a donné, comme produit principal, une portion distillant à 176-178° et dont la composition est bien  $C^{10}H^{18}O$ . D'après Voelkel, le produit oxygéné de l'essence de semen-contre se combine à l'acide chlorhydrique; les auteurs ont vérifié ce fait et l'ont utilisé pour purifier leur produit. En faisant passer du gaz chlorhydrique dans l'essence bien refroidie, celle-ci se prend en une bouillie de cristaux déliquescents, d'où l'eau remet en liberté le corps  $C^{10}H^{18}O^2$ , que les auteurs nomment *cynéol* et qui est un isomère du bornéol.

Le cynéol bout à 176-177°; sa densité à 16° est égale à 0,92297. Il est optiquement *inactif*. Il est à remarquer que le cynéol obtenu seulement par la distillation fractionnée est légèrement lévogyre, ce qui tient à la présence des parties moins volatiles de l'essence.

Oxydé par l'acide azotique de 1,15 de densité, il donne principalement de l'acide oxalique, mais pas d'acide aromatique, pourvu qu'il soit exempt de cynène.

*Chlorhydrate de cynéol*  $(C^{10}H^{18}O)^2HCl$ . — On l'obtient en beaux cristaux incolores lorsqu'on dirige un courant de HCl dans le cynéol dissous dans son volume d'éther de pétrole et bien refroidi. On a déjà vu que l'eau dédouble ce produit; la chaleur agit tout différemment, car elle le décompose suivant l'équation :



Le carbure  $C^{10}H^{16}$  peut s'obtenir aussi directement en traitant l'essence brute par l'acide chlorhydrique à chaud.

*Cynéol et acide iodhydrique*. — On obtient d'abord à froid un produit incolore, qui est sans doute constitué comme le chlorhydrate; mais ce composé est très instable et si l'on continue l'action de l'acide iodhydrique, il se forme une bouillie cristallisée brune et l'on voit de l'eau se séparer. Le produit de la réaction, lavé à l'alcool absolu, cristallise dans le pétrole léger en grands cristaux rhombiques transparents, qui ont pour composition  $C^{10}H^{18}I^2$ . Les cristaux sont très peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, etc. Ils fondent à 78°5 et se décomposent à 84°. Chauffés avec les alcalis en solution alcaline, ils donnent de l'iodure alcalin et le carbure  $C^{10}H^{16}$ .

*Bromure de cynéol*  $C^{10}H^{18}O.Br^2$ . — On obtient ce produit d'addition en ajoutant peu à peu du brome à une solution bien refroidie de cynéol dans le pétrole léger. Il se dépose un précipité rouge brique et la solution filtrée abandonne après quelque temps de

belles aiguilles rouges. Ce produit d'addition se décompose lentement en se liquéfiant ; dans cette décomposition il se produit de l'eau, du cynène  $C^{10}H^{16}$  et du brome qui, réagissant l'un sur l'autre, donnent un tétrabromure identique avec celui que fournit le cynène lui-même et dont la quantité est beaucoup augmentée si on ajoute du brome au produit décomposé. Il est possible que dans cette réaction il y ait également production de *cymène*  $C^{10}H^{14}$ . Le tétrabromure en question forme des cristaux rhombiques fusibles à  $125^{\circ}5$ .

*Iodure de cynéol*  $(C^{10}H^{18}O)_2I_2$ . — Ce produit d'addition est en cristaux aciculaires foncés, beaucoup plus instables encore que le bromure.

*Constitution du cynéol*. — La manière dont réagissent le sodium, le perchlorure de phosphore, le chlorure de benzoyle démontre que le cynéol ne renferme pas d'hydroxyle. L'hydroxylamine et la phénylhydrazine sont sans action sur le cynéol ; celui-ci ne doit donc pas contenir non plus le groupe CO et il est probable que l'atome d'oxygène est lié à deux groupes hydrocarbonés différents pour chacune de ses atomicités.

*Cynène*. — Le cynène qui s'obtient surtout pur lorsqu'on traite l'hydrate de cynéol par l'aniline, bout à  $181-182^{\circ}$  ; l'action de HCl sur le cynéol bouillant donne un produit accompagné de composés intermédiaires. Densité = 0,8538. Le cynène possède une odeur très agréable de citron. Traité avec précaution par le brome, il donne le tétrabromure signalé plus haut et dont la composition correspond le mieux à la formule  $C^{10}H^{12}Br_4$  du cynène tétrabromé. L'acide sulfurique réagit énergiquement sur le cynène avec production d'acide sulfureux et de *cymène*  $C^{10}H^{14}$ .

ED. W.

#### Sur les principes de quelques huiles essentielles ;

par M. O. WALLACE (1).

Prévoyant l'identité probable entre un certain nombre de carbures  $C^{10}H^{16}$  contenus dans les huiles essentielles de diverses origines et portant par suite des noms différents, ainsi que l'identité entre les composés oxygénés qui les accompagnent, l'auteur a vérifié l'identité entre le *cajeputol*  $C^{10}H^{18}O$  et le *cynéol* de l'essence de semen-contra.

L'hespéridène  $C^{10}H^{16}$  donne un tétrabromure tout à fait sem-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 314 à 318.

blable à celui que donne le cymène, seulement ce composé bromé fond à 104° au lieu de 125°. Il y a donc, sinon identité, du moins grande analogie entre les deux carbures. Par contre les carbures des essences d'*eucalyptus*, de *bergamote*, de *citron* ne fournissent qu'une très faible quantité de dérivé solide par l'action du brome et les terpènes des conifères n'en donnent pas du tout.

ED. W.

De l'action du chlore sur le cymène du camphre et sur quelques dérivés de la série cuminique ; par M. G. KEMMEL (1).

On fait passer un courant rapide de vapeur de chlore dans la vapeur de cymène de camphre ; on arrête l'opération lorsqu'un thermomètre, placé près de la surface du liquide, marque 195°. Le produit obtenu est soumis à la distillation fractionnée. On a obtenu, entre autres corps, environ 280 grammes d'un produit bouillant à 225-227°. Ce corps est un dérivé monochloré du cymène ; il se décompose lentement pendant la distillation, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Oxydé par le nitrate de plomb, il fournit de l'aldéhyde cuminique, bouillant à 287°, qui, traitée par le permanganate à froid, donne l'acide cuminique  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ \diagdown \\ CO^2H \end{smallmatrix}$  fusible à 115°. Le liquide bouillant à 225-229° renferme donc du chlorure de cumyle  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ \diagdown \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}$ .

Le chlorure de cumyle, préparé au moyen d'alcool cumylique, soumis à l'ébullition à reflux seul ou en présence de petites quantités de chlorure de zinc ou de calcium, perd de l'acide chlorhydrique et fournit un hydrocarbure bouillant au-dessus de 360°, qu'on purifie en le dissolvant dans l'éther et en précipitant par l'alcool. On obtient ainsi un corps jaune, amorphe, fusible à 90° ; la densité de vapeur lui assigne la formule  $C^{20}H^{24}$ . Ce corps est probablement un diisopropyldihydro-anthracène



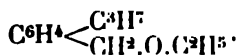
Le chlorure de cumyle, obtenu avec le cymène, fournit le même produit.

Le nouvel hydrocarbure, traité par l'acide nitrique fumant  $D=1.52$  fournit un dérivé dinitré gris, amorphe, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 44, p. 277.

*Action de la potasse alcoolique sur le chlorure de cumyle.* — L'auteur a expérimenté avec le chlorure de cumyle provenant d'alcool cumylique et avec le produit obtenu par le cymène.

Le premier lui a donné un liquide bouillant à 227°, doué d'une odeur agréable de fruit constitué par l'éther cumyléthylique



Le second fournit également cet éther mélangé à d'autres produits. Le produit de la réaction se scinde par la distillation fractionnée en deux portions bouillant l'une à 192°, l'autre à 226-228°. La première est constituée par un hydrocarbure de la formule  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$  qui paraît être du *para-propylène-toluène*  $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ , homologue supérieur du styrol. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur piquante et aromatique, qui donne de l'acide p-toluique par oxydation au moyen du permanganate. En présence de  $\text{CaCl}^2$  il devient solide et se polymérise.

La portion 226-228° est constituée en majeure partie par l'éther cumyléthylique; elle renferme en outre un hydrocarbure chloré résistant à la potasse alcoolique et qui n'a pu être isolé.

En résumé, par l'action du chlore sur le cymène, il se forme à côté du chlorure de cumyle un dérivé chloré, inattaquable par la potasse et un corps qui, par élimination de  $\text{HCl}$ , fournit l'hydrocarbure non saturé,  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$ , appartenant à la série du styrol.

G. DE B.

**Sur les dérivés de l' $\alpha$ - et de la  $\beta$ -naphtolazobenzine ;**  
par M. L. MARGARY (1).

En faisant agir le chlorure de diazobenzine  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzAzCl}$  sur une dissolution alcaline d' $\alpha$ -naphtol, on obtient l' *$\alpha$ -naphtol-azo-benzine*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{—Az=Az—C}^{10}\text{H}^7\text{OH}(\alpha)$ . Ce corps, traité en dissolution acétique par la quantité théorique de brome, fournit un mélange de deux dérivés monobromés isomériques, fusibles, l'un à 185°, l'autre à 195-196°, solubles dans la potasse caustique. Les dérivés du  $\beta$ -naphtol sont insolubles dans les alcalis. Ces dérivés bromés renferment le brome dans le reste phényle et non dans le radical de la naphtaline; en effet, soumis à la réduction, ils fournissent de l'amidonaphtol et de la p.-bromaniline. G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 41, p. 271.

**Sur deux acides sulfonés de la phénylcoumarine ;**  
par M. T. CURATOLO (1).

**Dérivé monosulfoné**  $C^{15}H^9O^2.SO^3H + 2\frac{1}{2}H^2O$ . — On chauffe à 110° 1 partie de phénylcoumarine avec 2 parties d'acide sulfurique ordinaire et 2 parties d'acide pyrosulfurique. Au bout de 4 heures, l'attaque est terminée. On verse dans l'eau; il se forme un précipité cristallin peu soluble dans l'eau froide, très soluble à chaud. On filtre, on transforme l'acide en sel de baryum et on met l'acide en liberté par l'acide sulfurique. Ce corps cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. Il fond à 262-263°, en se décomposant en partie, il renferme 2 1/2 molécules d'eau de cristallisation. Le sel de baryum est anhydre et assez soluble dans l'eau.

Le sel de plomb  $(C^{15}H^9O^2SO^3)^2Pb + 4H^2O$  cristallise en petites aiguilles blanches, très peu solubles dans l'eau froide ressemblant au chlorure de plomb.

**Dérivé disulfoné**  $C^{15}H^9O^2(SO^3H)^2 + 6H^2O$ . — On chauffe pendant 1 heure au bain-marie 12 grammes de phénylcoumarine et 40 grammes d'acide pyrosulfurique; on verse dans l'eau, on sature par le carbonate de plomb, on filtre et on met l'acide en liberté par l'hydrogène sulfuré. La solution est concentrée et exposée dans le vide sur l'acide sulfurique; elle se prend en une masse cristalline jaunâtre, fusible à 88-89°, très déliquescence, constituée par l'acide phénylcoumarinedisulfonique. Exposé pendant un temps prolongé dans le vide sur l'acide sulfurique, il perd 2 molécules d'eau de cristallisation et fond à 165°.

Le sel de baryum renferme 4H<sup>2</sup>O; il est très soluble dans l'eau.

Le sel de plomb renferme 5H<sup>2</sup>O et cristallise en prismes jaunâtres très solubles dans l'eau.

G. DE B.

**Sur la synthèse de l'acide p.-méthoxy-oxyphénylcinnamique ;**  
par M. A. VALENTINI (2).

On chauffe pendant six heures à 150-160° un mélange de 100 grammes de phénylglycolate de sodium, 80 grammes d'aldéhyde anisique et 300 grammes d'anhydride acétique. On fait bouillir la masse avec de l'eau et on traite l'huile qui se sépare, par du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline; la dissolu-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 44, p. 257.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 44, p. 147.





En prolongeant l'action, tout se transforme en acide. Si on est parti du nitrile brut, obtenu par distillation des naphtylsulfites avec le ferrocyanure de potassium, on obtient à côté de naphthaline une petite quantité d'un corps renfermant du soufre, exempt d'azote, fusible à  $140^{\circ}$ , qui cristallise en belles lamelles blanches, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Ce produit préexiste dans le nitrile brut.

G. DE B.

Sur quelques dérivés de la naphthaline ; par M. R. FLESSA (1).

On trouve depuis quelque temps dans le commerce des acides phthaliques chlorés employés pour la fabrication de matières colorantes dérivant des phthaléines. En revanche, les dérivés bromés de l'acide phthalique sont imparfaitement connus. C'est de ce côté que se sont portées les recherches de l'auteur. Il était à prévoir qu'en préparant des naphthols bromés, on obtiendrait, par oxydation de ces matières, des dérivés bromés de l'acide phthalique. L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

**$\beta$ -naphthol pentabromé.** — On dissout 2-3 grammes d'aluminium dans du brome sec fortement refroidi ; on ajoute ensuite peu à peu 100 grammes de  $\beta$ -naphthol.

Lorsque l'action, énergique au début, commence à se calmer, on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'acide bromhydrique. On enlève les impuretés en traitant la masse successivement par l'acide chlorhydrique concentré et chaud et la benzine froide. Le résidu est dissous dans le phénol et précipité par l'éther. On obtient ainsi de petites aiguilles fusibles à  $237^{\circ}$ , constituées par le naphthol pentabromé  $C^{10}H^2Br^5.OH$ . Le rendement atteint 90 0/0 du rendement théorique. Le *pentabromonaphthol sodique*  $C^{10}H^2Br^5.ONa$  a pu être obtenu en belles aiguilles soyeuses en opérant de la manière suivante. On met le naphthol bromé en suspension dans l'alcool, on chauffe, on ajoute de la soude caustique et on additionne d'eau la liqueur filtrée. Par le refroidissement, le sel sodique se dépose.

**$\beta$ -naphthoquinone tétrabromée**  $C^{10}H^2Br^4O^2$ . — On fait bouillir pendant 2 heures 10 grammes de pentabromonaphthol avec 100 centimètres cubes d'acide nitrique  $D=1.15$  ; on filtre, on lave, on dissout le résidu dans la benzine bouillante et on précipite par la ligroïne. On obtient des cristaux granuleux, d'un rouge cinabre, fusibles à  $104^{\circ}$ , constitués par une naphthoquinone tétrabromée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1470.

Ce corps, chauffé pendant 4 heures à 15° avec 11-12 parties d'acide nitrique étendu D = 1.15, subit une oxydation ultérieure ; le produit obtenu est dissous dans l'éther et la dissolution précipitée par la ligroïne. Il se forme des cristaux floconneux, solubles dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique, presque insolubles dans l'eau froide et solubles dans l'eau bouillante. Ce corps est constitué par un *acide phtalique tribromé*  $C^6HBr^3(COOH)^2$  ; il fond à 190-191° et se transforme à une température un peu supérieure en *anhydride*  $C^6HBr^3 \begin{smallmatrix} CO \\ < \\ CO \end{smallmatrix} O$ , qui se sublime en belles lamelles fusibles à 157°.

Le *tribromophtalate* de baryum et celui de calcium renferment deux molécules d'eau de cristallisation. On a essayé de préparer cet acide directement en partant d'anhydride phtalique. Toutefois, la bromuration de l'acide phtalique en présence de bromure d'aluminium n'a pas donné de résultats satisfaisants.

En faisant agir le brome sur le pentabromonaphtol en présence de bromure d'aluminium, il se dégage de l'acide bromhydrique ; on épuise la masse par la benzine froide qui dissout les impuretés. Le résidu cristallise dans le toluène bouillant en aiguilles jaunâtres. Ce corps, chauffé pendant trois jours à 150° avec de l'acide nitrique D = 1.15, fournit un acide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

G. DE B.

Sur quelques dérivés de l'amidoazobenzine ; par M. G. BERJU (1).

*Acétylamidobenzine*  $C^6H^5-Az=Az-C^6H^4-AzH.C^2H^3O$ . — L'anhydride acétique réagit aisément sur l'amidoazobenzine. Le dérivé acétylé obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. Il constitue de petites aiguilles jaunes, fusibles à 143°. Ce corps n'est pas doué de propriétés basiques.

*Monométhylamidobenzine*. — On chauffe à reflux pendant 2 heures de l'amidoazobenzine et de l'iodure de méthyle. On dissout dans l'alcool ammoniacal et on précipite par l'eau. Le dérivé méthylé cristallise en aiguilles d'un rouge brique, fusibles à 180°. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles violettes. L'anhydride acétique transforme le dérivé méthylé en dérivé acétylé



qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunes, fusibles à 139°.

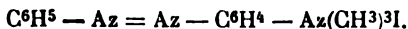
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1400.

*Diméthylamidoazobenzine*  $C^6H^5Az=Az-C^6H^4.Az(CH^3)^2$ . — On peut obtenir ce corps de deux manières différentes :

I. On fait agir le chlorure de diazobenzine sur la diméthylaniline.

II. On fait agir l'iodure de méthyle sur la monométhylamidoazobenzine. L'iodhydrate qui prend naissance est décomposé par l'alcool ammoniacal. La base cristallise en fines aiguilles orangées, fusibles à  $117^\circ$ .

*Iodure d'azobenzinediméthylammonium*



On chauffe à  $100^\circ$  en vase clos le dérivé diméthylé avec de l'iodure de méthyle. On reprend par l'alcool, on évapore et on purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se sépare des lamelles de couleur chair fusibles à  $173-174^\circ$ .

*Benzylidène-amidoazobenzine*  $C^6H^5Az=Az-C^6H^4-Az=CH.C^6H^5$ .

— L'aldéhyde benzoïque se combine à l'amidoazobenzine avec dégagement de chaleur. On purifie le corps qui prend naissance par cristallisation dans l'alcool étendu. Il forme des lamelles orangées, fusibles à  $128^\circ$ . Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il se scinde en amidoazobenzine et en aldéhyde benzoïque.

*Amidoazobenzine dibromée*  $C^{12}H^9Az^3Br^2$ . — On l'obtient en ajoutant du brome à une dissolution alcoolique du corps azoïque. Il se sépare des aiguilles d'un rouge brun, fusibles à  $152^\circ$ . Ce corps, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, se scinde en aniline et en p.-phénylène-diamine.

*Carbamidoazobenzine*  $CO(AzH.C^6H^4.Az=Az-C^6H^5)^2$ . — On dissout l'amidoazobenzine dans de la benzine sèche et on ajoute 2 parties d'une dissolution benzinique de  $COCl^2$  à 20 0/0. Il se forme un précipité de chlorhydrate d'amidoazobenzine. La dissolution benzinique renferme la carbamidoazobenzine; cette dernière se sépare en lamelles microscopiques, fusibles à  $270^\circ$ , peu solubles dans l'alcool, solubles dans le chloroforme et la benzine.

*Azobenzine-monophénylthio-urée*



On fait bouillir une dissolution alcoolique de 10 grammes d'amidoazobenzine avec 7 grammes de phénylsénévol. La thio-urée cristallise en petites lamelles fusibles à  $179^\circ$ . En même temps que ce corps, il se forme une matière insoluble dans l'alcool qui

fond à 199°. Cette dernière est constituée par la *thiocarbamido-azobenzine*  $(\text{CS} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^5)^2$ . Chauffée avec de l'oxyde de mercure en suspension dans l'alcool, elle se transforme en carbamidoazobenzine.

G. DE B.

**Recherches sur la bignonia catalpa et l'acide catalpique :**  
par M. SARDO (1).

On épuise par l'éther les fruits de bignonia finement hachés. L'extract, débarrassé des matières grasses par un traitement au sulfure de carbone, fournit une résine fortement colorée, que l'on traite par l'alcool; l'impureté, plus soluble, s'accumule dans le dissolvant, et en répétant plusieurs fois ce traitement, on arrive à obtenir un corps cristallin, incolore, ressemblant à la résorcin. Ce corps jouit des propriétés d'un acide dibasique. Il est très soluble dans l'éther sulfurique, insoluble dans le sulfure de carbone; il fond à 205-207° et est exempt d'azote. L'analyse lui assigne la formule  $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^6$ . Le sel d'argent  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Ag}^2\text{O}^6$  est très instable et brunit rapidement à la lumière. Le sel de baryum  $(\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{BaO}^6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O})$  cristallise dans le vide en lamelles d'un blanc éclatant. Sa solution aqueuse, chauffée à l'air, s'altère profondément en prenant une couleur rougeâtre. L'auteur nomme cet acide, qui présente certaines analogies avec l'acide ipécacuanhique, *acide catalpique*.

G. DE B.

**Sur l'extraction de la quassine et sur la constitution de cette substance ;** par MM. OLIVERI et DENARO (2).

Wiggers a attribué à la quassine la formule  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^3$ . Depuis, cette substance a été peu étudiée. Les auteurs sont parvenus à l'obtenir à l'état cristallisé au moyen du traitement suivant.

Dans une chaudière en cuivre bien étamée, renfermant 45 litres d'eau bouillante, on introduit 10 kilogrammes de bois de quassia finement divisé; on laisse le produit infuser pendant six heures, en ayant soin d'éviter le refroidissement rapide du liquide. Après décantation, on renouvelle encore une fois ce traitement et on évapore l'extract à une température modérée, de manière à avoir un volume de 10 litres. On filtre, et on précipite à froid par l'acide tannique; on filtre, on lave, on délaye dans l'eau avec addition de carbonate de plomb, et on dessèche au bain-marie. On épuise par l'alcool le résidu dans un appareil à reflux; la dissolu-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 4-4, p. 134.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 4-4, p. 1.

tion alcoolique, soumise à la distillation, abandonne par le refroidissement des cristaux souillés de résine; on les purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu. La quassine pure fond à 210-211°; elle est très soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther, 1,000 parties d'eau à 122° dissolvent 2 parties 1/2 de quassine; les alcalis l'attaquent profondément. Pour obtenir le maximum de rendement en produit cristallisé (10 grammes pour 30 kilogrammes de bois), il convient d'opérer l'extraction à une température modérée et d'éviter que les liquides soient alcalins. Faute d'observer ces précautions, on n'obtient que des corps résineux. L'analyse élémentaire conduit à la formule  $C^{30}H^{44}O^{10}$ .

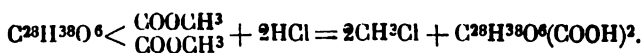
L'acide sulfurique étendu enlève à la quassine une molécule d'eau; on obtient un anhydride, la *quasside*  $C^{30}H^{42}O^9$ , fusible à 192-194°. Soumise à l'ébullition avec l'eau, la quasside régénère la quassine en fixant  $H^2O$ .

L'anhydride acétique transforme la quassine en quasside sans formation de dérivés acétylés; en présence d'acétate de sodium, il se forme des produits qui feront l'objet d'une étude ultérieure.

Le brome réagit sur une dissolution acétique de quassine en donnant un corps jaunâtre, incristallisable, plus amer que la quassine, qui paraît avoir pour formule  $C^{30}H^{44}Br^3O^9$ ; il paraît constitué par la *quasside tribromée*. Il fond à 155° en se décomposant.

L'acide nitrique fumant transforme la quassine en un corps nitré, de couleur jaune, fusible à 130°.

En chauffant à 100° en vase clos de la quassine pure avec un grand excès d'acide chlorhydrique fumant, il se forme du chlorure de méthyle et un corps acide fusible à 245°. Ce dernier réduit la liqueur de Fehling; en dissolution ammoniacale, il réduit les sels d'argent; les auteurs le nomment *acide quassique* et lui attribuent la formule  $C^{30}H^{40}O^{10}$ ; sa formation s'explique par l'équation



La quassine serait, d'après ceci, à envisager comme l'éther méthylique de l'acide quassique. En préparant la quassine, les auteurs ont obtenu 70 grammes d'une résine jaune, très amère et très friable, provenant de l'altération de la quassine. En distillant cette résine avec quinze fois son poids de zinc en poudre, on a

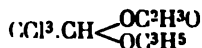
obtenu 20 centimètres cubes d'un liquide brun, oléagineux, qui, purifié par distillation sur du sodium métallique, a été soumis à la distillation fractionnée. On obtient entre autres une portion bouillant à 173-178°, qui a pour formule  $C^{14}H^{16}$ ; il se forme en outre une certaine quantité de naphthaline.

G. DE B.

**Sur l'action de quelques chlorures d'acides sur l'allylate de chloral ; par M. V. OLIVERI (1).**

Ogialow a attribué à l'allylate de chloral la formule de structure  $CCl^3.CH(OH).OCH^2CH=CH^2$ . Pour reconnaître la présence de OH, l'auteur a entrepris l'étude des chlorures d'acides sur ce produit.

*Action du chlorure d'acétyle.* — On ajoute peu à peu 32 grammes de chlorure d'acétyle à 75 grammes d'allylate de chloral ; on achève la réaction en chauffant le mélange pendant une demi-heure au bain-marie, on lave à l'eau, on dessèche sur le chlorure de calcium et on rectifie. On obtient un liquide oléagineux, plus lourd que l'eau, doué d'une odeur agréable rappelant celle de l'acide acétique ; sa formule est



*Action du chlorure de benzoyle.* — Tout autre est l'action du chlorure de benzoyle ; on obtient, en opérant comme ci-dessus, un liquide incolore, bouillant à 225-227° qui possède toutes les propriétés du benzoate d'allyle  $C^6H^5.COOC^3H^5$ .

G. DE B.

**Sur la constitution de l'acide anisique dibromé ; par M. L. BALBIANO (2).**

L'auteur a étudié l'action de l'acide nitrique sur l'*acide anisique dibromé*  $C^6H^3Br_2(OCH^3)(CO^2H)$ . On ajoute en une fois 5 grammes d'acide anisique dibromé à 35-40 grammes d'acide nitrique fumant D. = 1,52, chauffé à 30-40° ; il se dégage de l'acide carbonique, et tout entre en dissolution en donnant une liqueur rouge ; au bout de cinq à six minutes, on verse le liquide dans une grande quantité d'eau froide ; il se précipite une substance blanche, cristalline, qu'on lave à l'eau et au carbonate de soude étendu. Après dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient des aiguilles fusibles à

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 44, p. 13.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 44, p. 9.

122°,5-123°,5, solubles dans l'alcool froid et dans l'éther. Cette substance est identique au produit obtenu par Körner en partant du nitrophénol dibromé de Brunck et qui a pour formule de structure



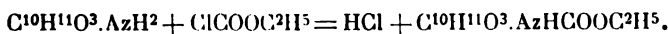
On peut donc attribuer à l'acide anisique dibromé la formule suivante  $C^6H^2(Br)_{(6)}(Br)_{(2)}(OCH^3)_{(1)}(COOH)_{(4)}$ . G. DE B.

**Action du chloroformiate d'éthyle sur l'acide amido-oxypropylbenzoïque ; par M. O. WIDMANN (1).**

*Oxypropylcarboxyphényluréthane*  $C^{13}H^{17}AzO^5$ . — Lorsqu'on verse sur de l'acide amido-oxypropylbenzoïque un excès de chloroformiate d'éthyle et qu'on chauffe pendant quelques instants, toute la masse devient solide, sans qu'il y ait dégagement de gaz.

Après avoir abandonné le produit de la réaction à lui-même pendant quelques heures, on fait cristalliser l'uréthane formée dans l'acide acétique à 50 0/0. On obtient ainsi des aiguilles ou des prismes incolores, fondant à 167°, avec un vif dégagement de gaz et formation d'une masse vitreuse.

Ce corps est soluble dans l'acide acétique bouillant; il se dissout très difficilement dans l'eau bouillante et est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Bien que, dans sa formation, il n'y ait pas dégagement d'acide chlorhydrique, l'auteur admet qu'il se produit suivant la réaction :



*Dioxypropylcarboxydiphénylallophanate d'éthyle*. — L'acide amido-oxypropylbenzoïque est chauffé pendant deux heures, en tubes scellés, à 120-130°, avec un excès de chloroformiate d'éthyle. Il se forme de l'acide chlorhydrique en abondance; le produit de la réaction est additionné d'eau et séché au bain-marie, pour chasser le chloroformiate d'éthyle; puis on l'épuise par l'eau bouillante, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool ou l'acide acétique bouillant. On obtient ainsi de belles lamelles qui ne fondent qu'au-dessus de 300°, avec un vif dégagement de gaz.

Le nouveau corps est soluble dans la potasse. Il se dissout bien

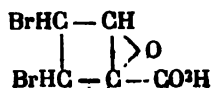
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1303.





Sur les acides pyromuciques mono- et di-bromés et sur les produits de la distillation sèche de leurs sels d'ammonium; par MM. CANONERI et OLIVERI (1).

Il y a quelque temps, R. Schiff et Tassinari ont décrit deux acides pyromuciques monobromés obtenus en faisant agir la potasse alcoolique sur le dibromure d'acide pyromucique



Les auteurs ont repris cette étude et sont arrivés à des résultats tout différents, que nous résumons dans les lignes suivantes.

En faisant agir le brome sur l'acide pyromucique, on obtient toujours à côté du dibromure une certaine quantité de tétrabromure; par conséquent, lors de la saponification par la potasse alcoolique, il se forme un acide pyromucique monobromé à côté d'un dérivé dibromé. Pour séparer ces deux corps, on les transforme dans leurs sels de baryum; le sel de l'acide monobromé est très soluble dans l'eau froide, tandis que le dérivé dibromé correspondant l'est fort peu.

L'acide monobromo-pyromucique  $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrO}^3$  cristallise dans l'eau en lamelles micacées, fusibles à 185-186°; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le sel de baryum cristallise avec 2 1/2 molécules d'eau. Le sel d'argent se colore en rougeâtre à la lumière.

L'acide dibromo-pyromucique  $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}^3$  cristallise dans la benzine en lamelles hexagonales, soyeuses, fusibles à 191-192°. Le sel de baryum cristallise avec  $3\text{H}^2\text{O}$  en longues aiguilles soyeuses; il est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillante. Un mélange d'acide monobromé et d'acide dibromé paraît tout à fait homogène, fond à 155-156° et présente tous les caractères extérieurs d'une véritable combinaison chimique.

En soumettant les sels d'ammonium de ces deux acides à la distillation sèche dans un courant de gaz ammoniac, on obtient des corps cristallins, qui seront étudiés ultérieurement et qui paraissent être constitués par les dérivés halogénés du pyrrol.

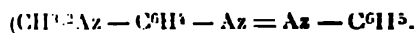
G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 173.

**Sur un mode de préparation de l'hélianthine orangé III**  
par M. R. MOERLAU (1).

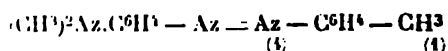
On peut obtenir l'orangé III en faisant agir l'acide p.-disozophénylsulfureux sur la diméthylaniline. L'auteur arrive au même résultat en sulfoconjuguant après coup la diméthylamidazo-benzine.

*Préparation de la diméthylamidazo-benzine*



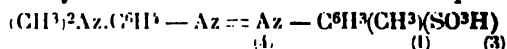
A une dissolution de 10 parties d'aniline et 13 parties de diméthylaniline dans 23 parties d'acide chlorhydrique étendu de 36 parties d'eau, on ajoute une dissolution de 7.4 parties de nitrite de soude et de 4 parties de soude caustique dans 54 parties d'eau. On agite fréquemment en ayant soin de ne pas dépasser 15°. Au bout de quelque temps, le liquide se prend en masse; on filtre, on lave, on reprend par l'acide chlorhydrique, concentré et chaud, jusqu'à cessation du dégagement d'azote; on précipite par l'acide chlorhydrique le liquide filtré. Le corps obtenu cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes, fusibles à 114°. En dissolvant 1 partie de ce corps dans 20 parties d'acide sulfurique à 30 O. O.  $\text{SO}^3$ , et en abandonnant la liqueur au repos pendant 24 heures, il y a sulfoconjugaison. En versant dans l'eau, l'acide sulfoné se sépare; on filtre et on transforme en sel de soude ou d'ammoniaque. Le corps ainsi obtenu, traité par les réducteurs, se scinde en p.-phénylène-diamine diméthylée et en acide sulfanilique. Il est donc identique à l'orangé III du commerce.

Si dans la préparation du corps azoïque, on remplace l'aniline par la p.-toluidine, on obtient le *diméthylamidobenzine-azotoluène*



Ce corps cristallise en lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 168-168°,5. Le *chlorhydrate* et le *sulfate* cristallisent en prismes violets, solubles en rouge fuchsine dans l'alcool. Il n'a pas été possible de préparer un dérivé sulfoné de ce produit.

*Acide diméthylamidobenzine-azotoluène-sulfonique*



On fait agir le dérivé diazoïque de l'acide p.-toluidine-sulfonique de Nevile et Winther  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_4(\text{SO}^3\text{H})_2(\text{AzH}^2)_4$ , sur la diméthylaniline en présence d'alcool. Au bout de quelque temps,

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1490.

on ajoute de l'acide chlorhydrique. L'acide obtenu est purifié en passant par le sel de Na. Il cristallise en prismes d'un violet noir, solubles en rouge dans l'alcool.

Le sel de sodium cristallise en lamelles orangées. G. DE B.

**Sur les acides amidophénol-sulfoniques et leurs rapports avec les matières colorantes de Liebermann; par MM. BRUNNER et KRAEMER (1).**

En chauffant de la nitrobenzine avec de l'acide sulfurique et de la résorcine, il se forme, à côté d'azorésorufine, de l'acide p.-amidophénol-sulfonique. En remplaçant la nitrobenzine par le nitrotoluène, on obtient un éther diméthylque de l'azorésorufine et de l'acide p.-amidophénol-sulfonique. Le p.-nitrophénol fournit avec la résorcine une matière colorante analogue à l'azorésorufine; l'ortho- et le méta-nitrophénol ne donnent pas cette réaction.

L'hydroquinone et la pyrocatechine ne donnent des produits colorés, ni par l'action de l'acide nitreux, ni par celle de la nitrobenzine et de l'acide sulfurique. Dans cette dernière réaction, on peut constater la formation d'acides amidophénol-sulfoniques.

Les dérivés mononitrés des phénols fournissent seuls des matières colorantes.

En chauffant l'acide p.-amidophénol-sulfonique, on obtient un sublimé violet, analogue à la matière colorante de Liebermann  $C^{10}H^{15}AzO^3$ .

Dans les mêmes circonstances, les dérivés ortho et méta ne donnent pas de matière colorante.

On peut obtenir de l'azorésorcine ou de l'azorésorufine en chauffant à des températures variables l'acide  $\alpha$ -amidorésorcine-sulfonique  $C^6H^3(OH)_{(1)}(OH)_{(3)}(AzH^2)_{(4)}(SO^3H)$ .

Ce dernier s'obtient en réduisant et sulfoconjuguant successivement la nitrorésorcine  $C^6H^3(OH)_{(1)}(OH)_{(3)}(AzO^2)_{(4)}$  fusible à  $115^\circ$ .

L'acide amidorésorcine-sulfonique provenant de la nitrorésorcine  $C^6H^3(OH)_{(1)}(OH)_{(3)}(AzO^2)_{(4)}$  ne donne pas de matière colorante lorsqu'on le soumet à la distillation sèche.

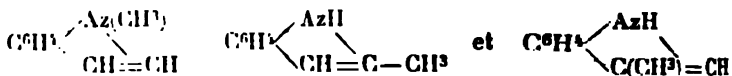
En résumé, la résorcine est la seule dioxybenzine qui fournisse des matières colorantes; les dérivés nitrés et amidés des phénols appartenant à l'ortho ou à la méta-série ne donnent pas de matières colorantes. Il est donc probable que les matières colorantes obtenues par la réaction de Liebermann renferment l'azote en position para par rapport au groupe OH.

G. DE B.

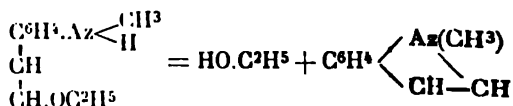
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1867.

Sur l'indol méthylé : par M. A. LIPP (1).

Il peut exister trois dérivés de l'indol par méthylation en dehors du groupe benzénique :



La troisième de ces formules est celle du *scatol*, le méthylindol le plus anciennement connu. La seconde formule est le composé que MM. Baeyer et Jackson ont décrit sous le nom de méthyl-kétol (t. 33, p. 210 et t. 37, p. 71). La première enfin, qui représente une amine tertiaire, est le méthylindol de MM. E. Fischer et O. Hess. L'auteur a réalisé une synthèse qui justifie cette dernière formule. Elle consiste à traiter l'o-amidochlorostyrol méthylé par l'éthylate de sodium, à 130-140°. Il se sépare du chlorure de sodium et il se forme du méthylindol identique avec celui de MM. Fischer et Hess. Il y a d'abord substitution de  $\text{OC}^2\text{H}^5$  à Cl dans l'amidochlorostyrol et le produit oxéthylé se dédouble ensuite d'après l'équation :



Le méthyl-o-amidochlorostyrol, obtenu en faisant bouillir une solution alcoolique d'amidochlorostyrol avec une quantité calculée d'iode de méthyle, évaporant l'alcool, dissolvant le résidu dans HCl étendu, précipitant par la potasse, agitant avec de l'éther, enfin, distillant avec de l'eau le résidu de la solution étherée, est une huile jaunâtre, plus dense que l'eau, douée de l'odeur du gâïacol. Il donne un chlorhydrate cristallisé en petites aiguilles.

Le méthylindol préparé à l'aide de ce composé est une huile jaunâtre, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Densité à 0° = 1,0707. Ses vapeurs colorent en violet un copeau de pin acidulé d'acide chlorhydrique. Il est soluble dans HCl concentré, en se résinifiant en partie ; l'eau précipite la solution.

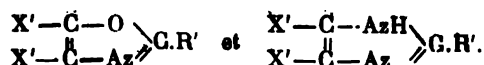
Le picrate  $\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzO}^2)^3\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}$  cristallise dans l'éther en prismes d'un rouge foncé, groupés en faisceaux et fusibles à 149-150°.

ED. W.

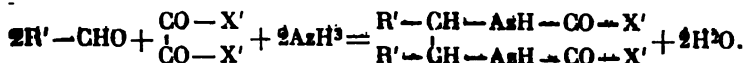
(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 2507.

De l'action combinée des aldéhydes et de l'ammoniaque sur le benzile ; par MM. FRANCIS JAPP et Sam. C. HOOKER (1).

M. Japp a montré que les composés renfermant deux fois le groupe carboxyle  $X'-CO-CO-X'$  donnent par cette action les dérivés



Avec certaines aldéhydes on peut avoir en outre la réaction



C'est ce qui a lieu, par exemple, quand on traite le benzile ( $C^6H^5.CO-CO.C^6H^5$ ) par l'aldéhyde salicylique et  $AzH^3$  :

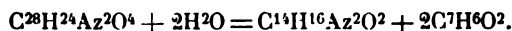


Dans cette dernière réaction, qui fait l'objet du présent mémoire, il y a union entre les carbones de deux groupes aldéhydiques et rupture de l'union des deux carbones du groupe  $CO-CO$ , carbones qui restent unis dans les premières réactions.

On dissout poids égaux de benzyle et d'aldéhyde salicylique dans l'alcool et on traite la solution à chaud par le gaz ammoniac. Il se sépare une poudre cristalline jaune qu'on purifie en la dissolvant dans le phénol chaud et la précipitant par l'alcool. Ce corps, qui a pour composition  $C^{28}H^{24}Az^2O^4$ , est insoluble dans tous les dissolvants habituels. Il fond, en se décomposant, vers  $300^\circ$  (l'aldéhyde paroxybenzoïque ne donne pas cette réaction).

Il se dissout dans les alcalis caustiques et la solution n'éprouve qu'une faible décomposition par l'ébullition.

L'acide chlorhydrique étendu et bouillant dédouble ce composé en acide benzoïque et en une nouvelle base :



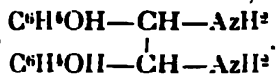
Cette base est précipitée par  $AzH^3$  de sa solution chlorhydrique; elle cristallise dans la benzine bouillante en lamelles brillantes, fusibles à  $180^\circ$ , 5, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ainsi que dans les alcalis bouillants. Son *chlorhydrate* se dépose par l'addition de  $HCl$  concentré en tables microscopiques. Le *chloroplatinate*



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2402.

cristallise par l'évaporation lente de sa solution, exempte de HCl libre, en belles tables rhombiques, d'un rouge orangé. Le sulfate neutre est soluble et cristallise en prismes. Le picrate se précipite, par double décomposition, en aiguilles microscopiques jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante.

Traitée par la sonde en fusion, la base se convertit en aldéhyde salicylique. D'après cela et d'après le mode de fonction, elle représente une dioxystillène-diamine

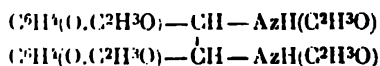


L'acide azoteux résinifie cette base ; cependant on obtient une petite quantité de corps cristallisé.

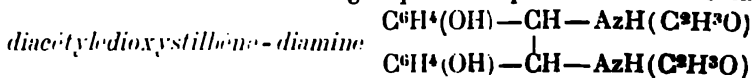
Le produit primitif de condensation donne avec l'anhydride acétique un dérivé diacétylé  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}(\text{C}^2\text{H}_3\text{O})^2\text{Az}^2\text{O}^4$  qui se dépose en lamelles rhombiques fusibles à 225-227°, peu solubles dans l'alcool bouillant. La potasse bouillante en sépare de nouveau les deux groupes acétiques.

Si l'on prolonge l'action de l'anhydride acétique bouillant, ou si l'on opère à 150° en tubes scellés, on obtient un autre corps cristallisant dans l'acide acétique en prismes incolores qui, chauffés à 180°, perdent de l'acide acétique de cristallisation et fondent ensuite à 216-219°.

Ce nouveau composé renferme  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^6$ . Il cristallise dans l'alcool en longs prismes incolores renfermant 1 moléc.  $\text{C}^2\text{H}_4\text{O}$  de cristallisation. A côté de ce composé il se forme de l'anhydride benzoïque, qui reste dissous dans l'excès d'anhydride acétique et qui a été déplacé par ce dernier. La constitution du produit final de l'action de l'anhydride acétique se représente par

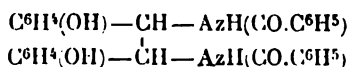


Oxydé par le permanganate, ce produit ne fournit pas d'acide benzoïque, ce qui a lieu avec le dérivé diacétylé. Lorsqu'on le dissout dans la potasse étendue et bouillante et qu'on précipite la solution par HCl, on obtient une poudre cristalline blanche, fusible au delà de 300°, à peu près insoluble dans les dissolvants ordinaires et ayant pour composition  $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^4$ . Ce corps résulte de l'élimination de deux groupes acétiques et constitue la



que la potasse concentrée transforme en dioxystilbenediamine, ce que fait aussi l'acide chlorhydrique concentré.

Le produit de condensation  $C^{28}H^{24}Az^2O^4$  fondu avec l'anhydride benzoïque donne le dérivé dibenzoylé  $C^{28}H^{22}Az^2O^4(C^7H^5O)^2$  qui régénère  $C^{28}H^{24}Az^2O^4$  par l'action des alcalis bouillants. Le composé  $C^{28}H^{24}Az^2O^4$  lui-même constitue le dérivé benzoyle de la dioxystilbenediamine



*Benzile, furfurol et ammoniacque.* — Lorsqu'on fait passer un courant de  $AzH^3$  à travers une solution alcoolique chaude de 20 grammes de benzile et de 18 grammes de furfurol, il se sépare d'abord une poudre dense, puis la solution se remplit de fines aiguilles. Celles-ci sont solubles dans l'alcool, la poudre y est insoluble. Cette poudre est tout à fait analogue au produit de condensation fourni par l'aldéhyde salicylique. Elle est précipitée par l'ammoniacque, sous forme cristalline, de sa solution dans le phénol. Elle fond au delà de  $300^\circ$  et a pour composition  $C^{24}H^{20}Az^2O^4$ .

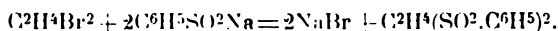
Les aiguilles, qui sont solubles dans l'alcool et fusibles à  $216^\circ$ , possèdent la même composition. Ces corps se forment d'après l'équation :



ED. W.

**Sur l'éthylène-diphénylsulfone et l'éthylène-diparacrésyl-sulfone :** par MM. R. OTTO et H. DAMKÖHLER.

ÉTHYLÈNE-DIPHÉNYL-SULFONE  $C^{12}H_8(SO_2.C^6H_5)_2$ . — On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange de bromure d'éthylène, d'alcool et de phénylsulfinate de sodium pendant quelques heures ; puis on chasse l'alcool par distillation, on lave le résidu avec de l'eau, et on le fait recristalliser dans l'alcool absolu. La réaction est la suivante :



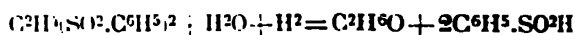
L'éthylène-diphénylsulfone cristallise en grandes aiguilles incolores et soyeuses, insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique ; elle fond à  $179,5-180^\circ$ .

L'hydrogène naissant, développé au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique est sans action sur l'éthylène-diphénylsulfone. Si

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 171 à 209, et p. 321 à 357.

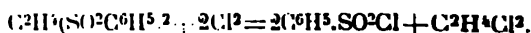


on le soumet au contraire à l'action de l'amalgame de sodium, il est dédoublé en alcool et acide phénylsulfonique, fusible à 83°, suivant l'équation



Si l'on prolonge l'action de l'amalgame de sodium, l'acide phénylsulfonique est à son tour converti en phénylmercaptan.

Le chlore sec réagit à la lumière diffuse sur l'éthylène-diphénylsulfone, et la dédouble en donnant, comme produits principaux, du chlorure d'éthylène, du chlorure phénylsulfonique, de l'acide sulfurique, de l'hexachlorure de dichlorobenzine et un mélange de diverses benzines chlorées; le sens général de la réaction est le suivant :

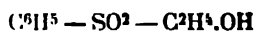


Si l'on opère à la lumière directe du soleil, tout le soufre passe à l'état de chlorure de sulfuryle  $\text{SO}^2\text{Cl}^2$ .

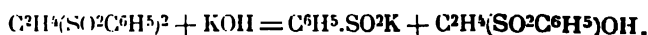
Le brome paraît sans action sur l'éthylène-diphénylsulfone.

Le perchlorure de phosphore ne l'attaque que lentement, et donne comme produit principal du chlorure phénylsulfonique  $\text{C}^6\text{H}_5.\text{SO}^2\text{Cl}$ .

*Alcool phénylsulfonéthylique (oxéthylphénylsulfone)*



Ce corps prend naissance lorsqu'on chauffe au bain-marie l'éthylène-diphénylsulfone avec de la potasse caustique; la réaction est la suivante :



Il suffit d'épuiser par l'éther le produit de la réaction pour obtenir le nouveau corps sous la forme d'un sirop amer, incolore, inodore, soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther et l'eau.

On peut préparer l'oxéthylphénylsulfone par une autre voie, en chauffant en tubes scellés à 120° pendant 4 heures un mélange en proportions moléculaires de chlorhydrate du glycol éthylénique et de phénylsulfinate de potassium; il suffit d'épuiser par l'éther le produit de la réaction pour isoler l'oxéthylphénylsulfone.

Le chlorure d'acétyle transforme ce corps en *éther monacétique*  $\text{C}^6\text{H}_5.\text{SO}^2.\text{C}^2\text{H}^4.\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$  : la réaction commence à froid, on l'achève au bain-marie; on purifie par lavage à l'eau et dissolution dans l'éther. On obtient finalement un liquide incolore, so-

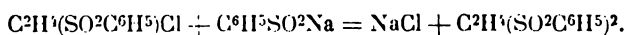
**soluble** dans l'alcool, la benzine et l'éther, presque insoluble dans l'eau ; ce corps ne se solidifie pas à 12°.

L'éther benzoïque  $C^6H^5 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4 \cdot OC^7H^5O$  se prépare comme le précédent ; il cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 124-125°, solubles dans l'alcool et le chloroforme, peu solubles dans l'éther.

L'éther sulfurique  $C^6H^5 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4 \cdot O \cdot SO^2 \cdot OH$  est un liquide incolore, soluble dans l'eau ; le sel de baryum  $(C^6H^5O^6S^2)^2Ba + 3\frac{1}{2}H^2O$  cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans l'eau ; l'eau bouillante le décompose en donnant du sulfate de baryum et de l'oxéthylphénylsulfone.

L'oxéthylphénylsulfone n'est pas altérée par l'hydrogène naissant développé au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique ; l'amalgame de sodium la dédouble au contraire en donnant de l'alcool et de l'acide phénylsulfonique ou du phénylmercaptan.

Le perchlorure de phosphore réagit vivement à froid sur l'oxéthylphénylsulfone et la transforme en chlorure  $C^6H^5 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4 \cdot Cl$  ; pour isoler ce dernier, on chasse par distillation l'oxychlorure formé dans la réaction, on lave le résidu à l'eau et on le fait cristalliser dans la benzine ; on obtient ainsi de belles lames hexagonales, brillantes, fusibles à 55-56°, insolubles dans l'eau froide. Ce chlorure peut également être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique saturé sur l'alcool phénylsulfonéthylque à 150° en tubes scellés. Chauffé avec du phénylsulfinate de sodium en solution alcoolique, ce chlorure régénère l'éthylène-diphénylsulfone, suivant l'équation



Si l'on remplace dans cette réaction le phénylsulfinate de sodium par le paracrésylsulfinate, on obtient l'éthylène-phénylparacrésylsulfone en aiguilles fusibles à 162°.

L'amalgame de sodium en solution alcoolique dédouble le chlorure phénylsulfonéthylque en donnant de l'alcool et de l'acide phénylsulfonique ou du phénylmercaptan ; le zinc et l'acide chlorhydrique sont sans action sur lui.

Éther diphénylsulfonéthylque (oxyde phénylsulfonéthylque)  $C^6H^5 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4 \cdot C^6H^5 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4 > O$ . — Ce corps peut être obtenu par l'action de l'oxyde d'argent sec sur une solution benzénique du chlorure précédent ; il prend aussi naissance par l'action des déshydratants tels que le trichlorure de phosphore ou l'acide sulfurique

concentré sur l'alcool phénylsulfonéthylique lui-même. Il se présente en aiguilles ou en prismes jaunâtres, clinorhombiques, solubles à 69-70°, presque insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine.

On obtient un isomère ou un polymère du corps précédent chauffant au bain-marie pendant quelques heures un mélange d'éthylène-diphénylsulfone (30 grammes) et de potasse caustique très concentrée (KOH, 45 grammes; H<sub>2</sub>O, 30 grammes). On étend d'eau le produit de la réaction et on l'épuise par l'éther : celui-ci abandonne des cristaux clinorhombiques, fusibles à 87°, 5-88° qui présentent la composition  $(C^6H^5.SO^2.C^2H^5)_2O$ .

*Diphénylsulfonéthyamine*  $\frac{C^6H^5.SO^2.C^2H^5}{C^6H^5.SO^2.C^2H^5} > AzH$ . — On chauffe au bain-marie, sous une pression de quelques centimètres de mercure, un mélange d'éthylène-diphénylsulfone et d'ammoniaque aqueuse; il se dépose par le refroidissement une masse cristalline, fusible à 77-78°. Cette base est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool et la benzine; elle cristallise dans le système triclinique.

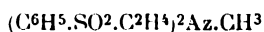
Le chlorhydrate  $C^{16}H^{19}AzS^2O^4.HCl$  forme de petites aiguilles soyeuses, fusibles à 192-193°, assez solubles dans l'eau chaude.

Le chloroplatinate  $(C^{16}H^{19}AzS^2O^4.HCl)_2PtCl_6$  cristallise en mottes orangées assez solubles dans l'alcool.

Le chloraurate forme des aiguilles jaunes; le nitrate se présente en aiguilles blanches et soyeuses, fusibles avec décomposition à 189-190°.

On peut aussi préparer la diphénylsulfonéthyamine en chauffant en tubes scellés du chlorure phénylsulfonéthylique avec l'ammoniaque aqueuse à 110°, ou avec de l'ammoniaque en solution benzénique à 90°; on peut également l'obtenir par l'action de l'ammoniaque aqueuse à 120° sur l'alcool phénylsulfonéthylique ou sur l'éther diphénylsulfonéthylique, mais la base obtenue est alors moins pure.

#### *Diphénylsulfonéthyl-monométhylamine*



On l'obtient en chauffant à 115° pendant 4 heures un mélange diphénylsulfonéthylamine (1 mol.) et d'iodure de méthyle (2 mol.). Le produit de la réaction est chauffé pendant quelque temps avec de l'oxyde d'argent au bain-marie; quand l'iode est éliminé, on filtre, on concentre et on transforme en chlorhydrate. On obtient

des lamelles quadratiques, peu solubles dans l'eau, fusibles à 221° avec décomposition, et ayant pour formule



*Phénylsulfonéthyl-éthylamine*  $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ . — C'est le produit de l'action de l'éthylamine à 80° sur l'éthylène-diphényl-sulfone; après avoir chauffé le mélange pendant 4 heures, on chasse l'éthylamine en excès, et on reprend le résidu par l'éther: l'évaporation de ce dernier fournit une base incristallisable que l'on transforme en chlorhydrate; on obtient finalement des aiguilles soyeuses, très solubles dans l'eau, fusibles à 130°, et répondant à la formule  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2.\text{C}^2\text{H}^4.\text{AzHC}^2\text{H}^5.\text{HCl}$ .

*Acide phénylsulfonacétique*  $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5$ . — Cet acide prend naissance par l'oxydation de l'alcool phénylsulfonéthylque au moyen du mélange chromique, à chaud; on l'isole en épuisant par l'éther le produit de la réaction. Il cristallise en lames incolores, clinorhombiques, fusibles à 111°,5-112°,5.

Le sel d'argent  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5)\text{O}^2\text{Ag}$  cristallise en petites aiguilles à peine solubles; le sel de baryum



perd son eau de cristallisation à 110-115°. Le sel de cuivre  $[\text{C}^2\text{H}^2(\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5)\text{O}^2]^2\text{Cu}, 2\text{H}^2\text{O}$  forme des cristaux tricliniques d'un vert émeraude.

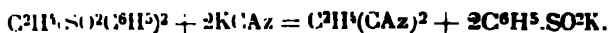
L'éther éthylque  $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ , cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 41-42°, paraissant tricliniques; la soude le saponifie à froid.

L'amide  $\text{COAzH}^2.\text{CH}^2.\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5$  cristallise en petites aiguilles fusibles à 153°, à peine solubles dans l'eau froide. Chauffée avec de l'eau et de l'oxyde de mercure, elle fournit des cristaux indistincts, fusibles avec décomposition à 213-215°, et renfermant  $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{AzH})^2\text{Hg}$ .

L'acide phénylsulfonacétique n'est pas altéré par le zinc et l'acide sulfurique; l'amalgame de sodium le dédouble au contraire en donnant de l'acide acétique et de l'acide phénylsulfonique ou du phénylmercaptan.

*Sulfure diphenylsulfonéthylque*  $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2.\text{C}^2\text{H}^4)^2\text{S}$ . — Petites aiguilles brillantes, fusibles à 123-124°, obtenues par double décomposition entre le chlorure correspondant et le sulphydrate de potassium.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie l'éthylène-diphénylsulfone avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, on n'obtient que du cyanure d'éthylène et du phénylsulfinate de potassium, suivant l'équation



Le permanganate de potassium détruit à froid l'éthylène-diphénylsulfone ; il se produit les acides phénylsulfonique, carbonique, oxalique et sulfurique.

**ÉTHYLÈNE-DIPARACRÉSYLSULFONE**  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7)_2$ . — Ce corps se produit par l'action du bromure d'éthylène sur le paracrésylsulfinate de sodium ; on opère exactement comme pour l'éthylène-diphénylsulfone. Il forme de fines aiguilles soyeuses, fusibles à 200-201°, solubles dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique.

Le zinc et l'acide chlorhydrique sont sans action sur l'éthylène-diparacrésylsulfone ; l'amalgamo de sodium la transforme au contraire en alcool éthylique et crésylsulfinate de sodium, ou, si l'action est prolongée, en sulhydrate de crésyle.

*Alcool paracrésylsulfonéthylique*  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_7 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . On le prépare en chauffant au bain-marie un mélange d'éthylène-diparacrésylsulfone et de potasse diluée : il suffit d'épuiser par l'éther le produit de la réaction pour obtenir l'alcool paracrésylsulfonéthylique en longues aiguilles blanches, fusibles à 54-55°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Il se forme, dans la réaction, de l'acide paracrésylsulfinique, qui reste dans la solution alcaline.

On peut aussi préparer directement l'alcool paracrésylsulfonéthylique au moyen du paracrésylsulfinate de sodium et de la chlorhydrine de l'éthylène-glycol.

Le *chlorure* correspondant  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_7 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ , obtenu au moyen du perchlorure de phosphore, cristallise en aiguilles ou en lamelles fusibles à 78-79°.

L'*iodure*  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_7$  forme des aiguilles brillantes, fusibles à 99°, 5-100°, 5.

L'*éther benzoïque*  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_7 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  se présente en aiguilles groupées en étoiles, insolubles dans l'eau ; il fond à 175-176°.

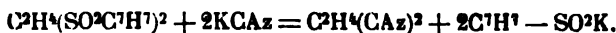
Le *sulfure diparacrésylsulfonéthylique*  $(\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$  prend naissance par l'action du chlorure sur une solution alcoo-

lique de sulfhydrate de potassium ; il cristallise en aiguilles et fond à 150-160°.

*Éther diparacrésylsulfonéthylique* ( $C^7H^7 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4$ )<sup>2</sup>O. — Ce corps prend naissance par l'action de l'oxyde d'argent sur le chlorure correspondant en présence de benzine à 150° ; il se produit également par l'action de la potasse concentrée sur l'éthylène-diparacrésylsulfone à la température du bain-marie ; il se présente en aiguilles épaisses, fusibles à 88-84°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

*Diparacrésylsulfonéthylamine* ( $C^7H^7 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4$ ). — Obtenue par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur la disulfone, cette base forme un liquide amer, semblable à l'essence de térébenthine ; le *chlorhydrate* ( $C^7H^7 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4$ )<sup>2</sup>AzH. HCl cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau froide, fusibles avec décomposition à 200-201° ; le *chloraurate* ( $C^7H^7 \cdot SO^2 \cdot C^2H^4$ )<sup>2</sup>AzH. HCl. AuCl<sup>3</sup> est une poudre rougeâtre formée de rhomboédres microscopiques.

L'éthylène-diparacrésylsulfone est décomposée par le cyanure de potassium alcoolique à la température du bain-marie, avec formation de cyanure d'éthylène et de diparacrésylsulfinate de potassium, suivant l'équation



AD. F.

Sur quelques dérivés de la cyanéthine ; par M. C. REISS (1).

*Monobromocyanéthine*  $C^9H^{14}BrAz^3$ . — On dissout la cyanéthine dans de l'acide bromhydrique, et on la traite par son poids de brome : il se précipite une huile qui ne tarde pas à cristalliser et qui constitue un polybromure de bromhydrate de cyanéthine ; on recueille ce corps et on le chauffe pendant 4-5 heures en tubes scellés à 80-100° ; au bout de ce temps, on laisse refroidir et on trouve dans les tubes des aiguilles qui sont formées de bromhydrate de bromocyanéthine ; il n'y a plus qu'à les dissoudre dans l'eau et à précipiter la solution par l'ammoniaque pour obtenir la monobromocyanéthine en petites aiguilles fusibles à 153°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Cette base fournit des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; tels sont le sulfate, le nitrate, le bromhydrate et l'iodhydrate.

Le *chloroplatinate* ( $C^9H^{14}BrAz^3 \cdot HCl$ )<sup>3</sup>PtCl<sup>4</sup> cristallise en oc-

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 145 à 171.

taédres rhombiques; le *chloraure* ( $C^9H^{14}BrAz^3.HCl.AuCl^3$ ) forme de longues aiguilles ou des lamelles jaune citron; le *chloromercure* cristallise dans l'alcool faible en aiguilles soyeuses.

*Ethoxyleyanéthine*  $C^9H^{14}Az^3.OC^2H^5$ . — On la prépare en faisant bouillir pendant 12 heures, dans un appareil à reflux, la base précédente avec de l'éthylate de sodium; la réaction terminée, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther; celui-ci abandonne par évaporation des lamelles fusibles à  $115^\circ$ , assez solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Cette base distille sans altération au-dessus de  $300^\circ$ . Elle fournit des sels bien cristallisés.

Traitée par le nitrate d'argent ammoniacal, elle donne un précipité peu soluble, formé de prismes microscopiques ayant pour formule  $(C^9H^{14}Az^3.(OC^2H^5).AzO^3Ag$ .

Le *chloroplatinate*  $C^9H^{14}Az^3.OC^2H^5.HCl^3PtCl^3$  forme de petites aiguilles orangées; le *chloraure* ( $C^9H^{14}Az^3.OC^2H^5.HCl.AuCl^3$ ) cristallise en aiguilles jaune citron.

Traitée en solution acétique par un courant d'acide nitreux, l'éthoxyleyanéthine se convertit en une base nouvelle, ayant pour formule  $C^9H^{14}(OH)Az^3.OC^2H^5$ .

Pour l'isoler, on chasse l'acide acétique, puis on neutralise par l'ammoniaque et on épuise par l'éther: on obtient finalement une masse cristalline fusible à  $51^\circ$ ; cette base fournit avec le nitrate d'argent un précipité ayant pour formule

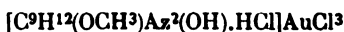


Lorsqu'on chauffe l'éthoxyleyanéthine à  $180-200^\circ$  en tubes scellés avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, elle se dédouble en donnant du chlorure d'éthyle, du chlorure d'ammonium et une nouvelle base de formule  $C^9H^{12}Az^2(OH)^2$ . Le produit de la réaction est repris par l'éther, et ce liquide abandonne par évaporation des aiguilles fusibles à  $151^\circ$ , peu solubles dans l'eau froide. Ce corps donne avec le nitrate d'argent un dérivé ayant pour composition  $C^9H^{12}Az^2OAg.H^2O$ .

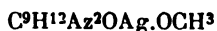
*Méthoxyleyanéthine*  $C^9H^{14}Az^3.OCH^3 + H^2O$ . — On le prépare au moyen du méthylate de sodium et de la monobromocyanéthine, en opérant d'ailleurs exactement comme pour l'éthoxyleyanéthine. Cette base cristallise en lamelles orthorhombiques fusibles après dessiccation à  $130^\circ$ , commençant déjà à se sublimer à  $70^\circ$ .

Le *chloraure* ( $C^9H^{14}Az^3.OCH^3.HCl$ ) $AuCl^3$  cristallise en aiguilles brillantes; le *chloroplatinate* ( $C^9H^{14}Az^3.OCH^3.HCl$ ) $^2PtCl^4$  forme des cristaux rhomboédriques; le chloromercurate se présente en prismes quadratiques, et le *dérivé argentique* en aiguilles ayant pour formule ( $C^9H^{14}Az^3.OCH^3$ ) $AzO^3Ag$ .

Traitée par l'acide nitreux, la méthoxycyanéthine se convertit en une nouvelle base ayant pour formule  $C^9H^{12}Az^2(OH)(OCH^3)$ ; celle-ci cristallise en prismes très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; le *chloraure* correspondant



forme des lamelles jaunes; la *combinaison argentique*



est un précipité blanc cristallin.

*Action de l'acide chlorhydrique sur la monobromocyanéthine.*

— Lorsqu'on chauffe pendant 4 heures à 200° la monobromocyanéthine avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, il se dépose du chlorure d'ammonium, et les eaux-mères fournissent par évaporation une base peu soluble dans l'eau, qui cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 171°, et ayant pour formule



*Anilidocyanéthine*  $C^9H^{14}Az^3(AzH.C^6H^5)$ . — On chauffe à 200-230° un mélange d'aniline et de bromocyanéthine en tubes scellés; on sépare le bromhydrate d'aniline qui a pris naissance, on chasse l'excès d'aniline par distillation dans un courant de vapeur d'eau, et on épuise le résidu par l'éther; la solution étherée décolorée par le noir animal abandonne par évaporation l'anilidocyanéthine en lamelles brillantes, fusibles à 125°, complètement insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

*Tribromocyanéthine*  $C^9H^{12}Br^3Az^3$ . — A une solution chloroformique de cyanéthine bien refroidie, on ajoute la quantité convenable de brome, puis on chauffe le tout en tubes scellés à 100° pendant 10 heures. On chasse par évaporation le chloroforme et l'acide bromhydrique formé dans la réaction et on obtient, en faisant cristalliser le résidu dans l'alcool, de belles lamelles nacrées fusibles à 126°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, presque insolubles dans l'eau, même à l'ébullition. Le *chloraure* cristallise en aiguilles soyeuses d'un jaune citron.

Traitée en solution acétique par l'acide nitreux, la tribromo-



cyanéthine se convertit en cristaux fusibles à 149°, ayant la formule  $C^9H^{10}Br^3Az^3(OH)$ .

*Trichlorocyanéthine*  $C^9H^{12}Cl^3Az^3$ . — Lorsqu'on traite la néthine par le chlore en présence de l'eau, la molécule est entièrement détruite, avec formation de produits liquides irritant fortement les yeux. En opérant en présence du chloroforme voit le liquide s'échauffer, puis se prendre en une masse formée de lamelles nacrées, fusibles à 110°, qui constituent la trichlorocyanéthine.

L'acide nitreux transforme cette base en aiguilles fusibles à 132°, ayant pour formule  $C^9H^{10}Cl^3Az^3(OH)$ .

Chauffée avec de la soude alcoolique, la trichlorocyanéthine perd tout son chlore et fournit un liquide huileux ayant peut-être pour formule  $C^9H^{12}Az^3(OC^2H^5)^3$ . Avec l'ammoniaque alcool elle donne une base huileuse paraissant être la triamidocyanéthine  $C^9H^{12}Az^3(AzH^2)^3$ ; le chloroplatinate correspondant

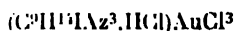


est d'un brun jaunâtre.

*Action de  $PCl_5$  sur la base  $C^9H^{10}Cl^3Az^3.OH$ .* — La réaction est vive; il passe de l'oxychlorure de phosphore; en neutralisant le produit par la soude et en épuisant par l'éther, on obtient un liquide incolore et huileux, distillable dans un courant de vapeur d'eau qui paraît avoir pour composition  $C^9H^{10}Cl^4Az^3$ .

L'acide iodhydrique fumant réduit à 200° la base trichlorocyanéthine  $C^9H^{10}Cl^3Az^3.OH$  et la transforme en un composé  $C^9H^{13}Az^3$  identique avec la base décrite autrefois (t. 30, p. 332) par E. Meyer sous le nom d'oxycyanoconicine.

*Mono-iodocyanéthine*  $C^9H^{14}IAz^3$ . — On dissout 1 partie de cyanéthine dans un excès d'acide sulfurique dilué, on ajoute 1,5 partie d'iode et on chauffe au bain-marie en ajoutant goutte à goutte de l'acide nitrique concentré, jusqu'à ce que tout l'iode ait disparu: il ne reste plus qu'à filtrer et à précipiter par la soude. La mono-iodocyanéthine se précipite en petits cristaux blancs, fusibles avec décomposition à 152°. Le chloraurate



cristallise en lamelles orangées.

L'acide nitreux est sans action sur l'iodocyanéthine.

l'acide nitrique réagit violemment à froid et la transforme, avec dégagement d'azote, en une nouvelle base, de la formule



Celle-ci cristallise en aiguilles fusibles à 157°.

Un excès d'acide nitrique convertit l'iodocyanéthine, à la température du bain-marie, en oxycyanoconicine  $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{Az}^2.\text{OH}$ . L'acide chlorhydrique à 180° lui fait subir la même transformation.

AD. F.

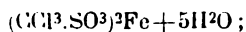
**Dérivés de l'acide méthylsulfonique et du chlorure trichlorométhylsulfonique ; par M. G. M. GOWAN (1).**

*Acide méthylsulfonique*  $\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{H}$ . — Cet acide se produit, comme l'a indiqué autrefois Muspratt, par l'oxydation du sulfo-cyanate de méthyle au moyen de l'acide nitrique. Le chlorure  $\text{CH}^3\text{SO}^3\text{Cl}$ , préparé suivant les indications de Carius, a pour densité, 1,51. Traité en solution étherée par un courant de gaz ammoniac, il se convertit en *amide*  $\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{AzH}^2$  ; ce corps cristallise dans la benzine bouillante en prismes maclés. Le sel d'ammonium  $\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{AzH}^4$  cristallise en lamelles orthorhombiques, solubles dans l'alcool bouillant.

L'anilide  $\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{AzHC}^6\text{H}^5$  s'obtient en ajoutant lentement au chlorure un léger excès d'aniline ; elle cristallise en belles lamelles peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Tous les essais tentés pour chlorurer directement l'acide méthylsulfonique ou son chlorure sont restés sans résultat.

*Acide trichlorométhylsulfonique*  $\text{CCl}^3\text{SO}^3\text{H}$ . — L'auteur l'a préparé d'après le procédé décrit autrefois par Kolbe. Le sel ferreux, obtenu en dissolvant de la limaille de fer dans l'acide, cristallise en prismes d'un vert clair, qui renferment



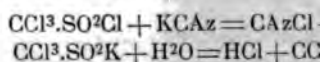
il perd  $2\text{H}^2\text{O}$  à 100°, en prenant une couleur jaune pâle.

On n'a pas réussi à transformer l'acide trichlorométhylsulfonique en chlorure correspondant ; le perchlorure de phosphore donne à froid des produits peu nets et paraît fournir à chaud un mélange d'acide sulfureux et de perchlorure ou d'oxychlorure de carbone.

Lorsqu'on traite le chlorure trichlorométhylsulfonique en solution alcoolique par le cyanure de potassium, il se produit un mélange de chlorure de cyanogène, de trichlorométhylsulfinate de

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 240.

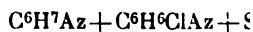
*potassium*, et de *dichloroxyméthylsulfonate* résultats avaient été obtenus déjà par préter par les deux équations



Le perchlorure de phosphore transforme peu élevée le *dichloroxyméthylsulfonate* en *dichloroxyméthylsulfonate*  $\text{CCl}_3.\text{SO}_2\text{H}$  à l'eau glacée, ce dernier forme un liquide

L'*anilide* correspondante  $\text{CCl}_3.\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$  est soluble dans l'eau et dans la benzine; elle cristallise en grands rhomboédres.

Le chlorure trichlorométhylsulfonate réagit avec l'aniline avec dégagement d'acide sulfurique. La réaction en diluant les produits avec l'éthéré ou de la benzine, on obtient aisément le *méthylsulfonate*  $\text{CCl}_3.\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ ; ce corps cristallise en aiguilles courtes et larges, insolubles dans l'alcool et dans l'eau. — Si on verse dans l'éther absolu, la réaction est tout autre: on obtient un mélange de chlorhydrate d'aniline et de chlorure d'aniline. La cristallisation dans l'alcool à 80 0/0 se fait aisément; on obtient des aiguilles brillantes ayant pour composition



et qui paraissent être un *sulfate double chloré*.

Le chlorure trichlorométhylsulfonate réagit avec l'ammoniaque en amide correspondante, le *méthylsulfonate d'ammonium*  $\text{CCl}_3.\text{SO}_2\text{NH}_2$ . L'ammoniaque en solution aqueuse, alcoolisée, agit sur l'état gazeux; la réaction est la suivante



*Acide dichlorométhylsulfonate*  $\text{CHCl}_2.\text{SO}_2\text{H}$ . On peut tenir ce corps en rendements presque théoriques par le procédé indiqué par Kolbe: la réduction du *méthylsulfonate* au moyen du zinc.

Le chlorure correspondant  $\text{CHCl}_2.\text{SO}_2\text{Cl}$  agit sur l'action de l'acide sur le perchlorure de

rature du bain-marie; après lavage à l'eau glacée et dessiccation sur le chlorure de calcium, il forme un liquide doué d'une odeur piquante; sa densité est 1,71; il semble bouillir sans altération à 170-180°.

Traité en solution benzénique par l'ammoniaque gazeuse, il se convertit en *amide*  $\text{CHCl}^2.\text{SO}^2\text{AzH}^2$ ; ce corps cristallise difficilement en longs prismes déliquescents.

L'acide sulfhydrique est sans action sur le chlorure dichlorométhylsulfonique en solution dans la benzine; si l'on opère en présence d'alcool, il se dépose peu à peu du soufre, puis des prismes maclés, solubles à chaud, qui paraissent être de l'acide dichlorométhylsulfonique. L'acide sulfureux produit dans les mêmes conditions la même réaction.

AD. F.

Sur le morin; par MM. R. BENEDIKT et C. HAZURA (1).

Les auteurs avaient admis, à la suite de leurs précédentes recherches sur le morin (t. 49, p. 648), que ce corps a pour formule  $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{O}^6$ ; ils reviennent aujourd'hui à la formule  $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^7$ , proposée pour la première fois par Löwe.

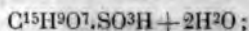
Si à une solution de 50 grammes de morin dans 500 centimètres cubes d'alcool on ajoute peu à peu et en refroidissant 90 grammes de brome, et qu'on verse ensuite le tout dans un excès d'eau, il reste en solution de la *tribromophloroglucine*, et il se précipite un composé, qui, après dissolution dans la soude diluée, précipitation par l'acide sulfurique, et enfin cristallisation dans l'alcool faible, se présente en grands cristaux incolores ayant pour composition  $\text{C}^{17}\text{H}^{10}\text{Br}^4\text{O}^7 + 4\text{H}^2\text{O}$ . Ce corps perd  $2\text{H}^2\text{O}$  par la dessiccation, et fond avec décomposition à 135°. Les auteurs l'envisagent comme un *éther mono-éthylique du tétrabromomorin*.

Lorsqu'on chauffe ce corps au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'étain, il se convertit en *tétrabromomorin*.

Pour isoler ce dernier, il suffit de précipiter par l'eau le produit de la réaction; il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles renfermant  $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{Br}^4\text{O}^7 + 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ ; il perd son eau de cristallisation à 110° et fond à 258°. On peut aussi l'obtenir en chauffant pendant longtemps à 100° en tubes scellés l'éthyltétrabromomorin avec un excès d'acide chlorhydrique fumant.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 667.

Lorsqu'on chauffe pendant une heure au bain-marie un mélange de morin et d'acide sulfurique concentré, on obtient l'acide *morinsulfonique*; on isole celui-ci par les procédés habituels (neutralisation par le carbonate de baryum, et décomposition par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  du sel barytique soluble). Il cristallise sous forme d'une poudre brun jaunâtre, renfermant



il perd son eau de cristallisation à  $100^\circ$ . Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'acide acétique, insoluble dans l'éther.

Le sel de *potassium*  $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{O}^7\text{K}.\text{SO}^3\text{K} + 1/2\text{H}^2\text{O}$  cristallise en aiguilles d'un jaune de soufre, solubles dans l'eau avec fluorescence verte, peu solubles dans l'alcool.

Le sel de *baryum*  $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{SO}^{10}\text{Ba}$  ne se dissout que dans grand excès d'eau bouillante. Il paraît exister un sel basique la formule  $\text{C}^{15}\text{H}^6\text{SO}^{10}\text{Ba}$ .

Traité à chaud et en présence de l'eau par un excès de brome, l'acide *morinsulfonique* donne de la tribromophloroglucine.

L'acide nitrique convertit le morinsulfonate de baryum en nitrophloroglucine.

AD. F.

**Sur les acides oxyphosphiniques; par M. W. FOSSEK (1).**

Les aldéhydes possèdent la propriété de s'unir directement au trichlorure de phosphore, en donnant des liquides huileux, instables, que l'eau décompose immédiatement avec formation d'acide chlorhydrique et d'acides *oxyphosphiniques*. Ces derniers corps sont cristallisés et fournissent des sels parfaitement définis.

*Acide oxy-iso-amylphosphinique*  $\text{C}^5\text{H}^{13}\text{PO}^4$ . — On mélange intimement et en refroidissant une molécule  $\text{PCl}^3$  avec quatre molécules d'aldéhyde isovalérique, puis on verse le liquide huileux ainsi obtenu dans vingt fois son poids d'eau; il se sépare une couche huileuse qui paraît être un produit de polymérisation de l'aldéhyde employée, et il suffit d'évaporer la couche aqueuse pour obtenir par concentration l'acide oxy-iso-amylphosphinique en lamelles hexagonales appartenant au système clinorhombique. Ce corps fond à  $183-184^\circ$ ; il est soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, presque insoluble dans le chloroforme et dans la benzine.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 627.

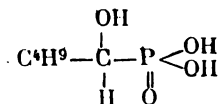
L'acide oxy-iso-amylphosphinique fonctionne comme acide bibasique.

Le sel acide de baryum  $(C^5H^{12}PO^4)^2Ba$  forme des cristaux étoilés, peu solubles dans l'alcool; le sel neutre  $C^5H^{11}PO^4Ba + 2H^2O$  est une poudre cristalline, plus soluble à froid qu'à chaud; il ne perd son eau qu'à  $140^\circ$ . Les sels de calcium sont semblables à ceux de baryum. Le sel neutre d'argent  $C^5H^{11}PO^4Ag^2$  est un précipité blanc, caillé, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique; le sel neutre de plomb  $C^5H^{11}PO^4Pb$  est un précipité insoluble dans l'acide acétique; le sel d'ammonium est gommeux.

Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur l'acide oxy-iso-amylphosphinique; le produit de la réaction, soumis à la distillation fractionnée dans le vide, fournit à  $134-140^\circ$ , sous 22 millimètres, un liquide incolore et épais, doué d'une odeur pénétrante, fumant à l'air, et ayant pour formule  $C^5H^{10}POCl^3$ ; traité par l'eau, ce chlorure se décompose, avec formation d'un corps cristallisé paraissant avoir pour formule  $C^5H^{12}PO^3Cl$ . De la formation de ce chlorure  $C^5H^{10}POCl^3$ , on peut déduire que l'acide oxy-iso-amylphosphinique est triatomique; l'étude de ses sels montrant d'autre part qu'il est bibasique, on en conclut qu'il renferme deux oxyhydrides acides et un oxyhydride alcoolique.

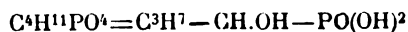
Une ébullition prolongée avec la potasse n'altère pas l'acide oxy-iso-amylphosphinique. Le permanganate de potassium l'attaque à froid en donnant de l'aldéhyde isovalérique et de l'acide phosphorique.

Soumis à la distillation sèche, il se décompose en donnant comme produits principaux de l'aldéhyde isovalérique et de l'acide phosphoreux. Des faits qui précèdent, l'auteur conclut pour cet acide à la constitution



Les acides oxyphosphiniques pourraient dès lors être représentés par la formule générale  $R-CH.OH-PO(OH)^2$ .

*Acide oxy-isobutylphosphinique*



— On le prépare exactement comme l'acide précédent, en subs-

tituant l'aldéhyde isobutylique à l'aldéhyde isovalérique. Il se présente en cristaux orthorhombiques, fusibles à 168-169°; il fournit deux sels barytiques, ayant pour formules, l'un  $(C^4H^{10}PO^4)^2Ba$ , et l'autre  $C^4H^9PO^4Ba$ . AD. F.

**Sur le chlorocarbonylsulfamyle :** par M. H. SCHÖNE (1).

(Note préliminaire.)

Le chlorocarbonylsulfamyle  $Cl.CO.SC^5H^{11}$  prend naissance par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'amylmercaptan; c'est un liquide réfringent, doué d'une odeur désagréable, et bouillant à 190-195°.

Traité par l'ammoniaque gazeuse, il se convertit en amidocarbonylsulfamyle  $AzH^3.CO.SC^5H^{11}$ , lamelles fusibles à 107°; l'aniline le transforme de même en un dérivé fusible à 67°.

Il réagit sur l'urée en donnant des aiguilles fusibles à 170° dont la composition est  $COAz^2H^3-COSC^5H^{11}$ . AD. F.

**Action du chlore sur le sulfocyanate d'éthyle :**

par M. J. W. JAMES (2).

(Note préliminaire.)

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans du sulfocyanate d'éthyle pur, il se dégage de l'acide chlorhydrique, on voit se déposer du chlorure de cyanogène solide, en même temps que le liquide s'échauffe et prend une coloration jaillorange. Si, après avoir saturé le liquide de chlore à la température de 15°, on le soumet à la distillation fractionnée, on recueille entre autres produits un liquide jaune, mobile, à odeur caphrée, bouillant à 134-135°, et ayant pour composition  $C^2H^3Cl$ . Ce corps se décompose partiellement à chaque distillation; il le détruit immédiatement avec dépôt de soufre. AD. F.

**Sur l' $\alpha$ -isopropylpipéridine ;** par M. A. LADENBURG (3).

L'auteur a précédemment décrit deux isopropylpyridines, dont il a caractérisé l'une comme étant la  $\gamma$ -isopropylpyridine, et dont l'autre, bouillant à 166-168°, n'a pu être isolée à l'état de pureté.

Il a reconnu que cette dernière base fournit par oxydation un mélange d'acides picolique et  $\gamma$ -pyridine-carbonique : elle est donc constituée par un mélange d' $\alpha$  et de  $\gamma$ -isopropylpyridine.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 416.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 316.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1676.

Il a vainement tenté de les séparer par la cristallisation méthodique des chloroplatinates : il n'a pu isoler que le chloroplatinate de la base  $\gamma$ , en cristaux hémiédriques du système hexagonal, fusibles à 159-160°.

Le mélange a alors été converti par hydrogénation en pipéridines : on a réussi à séparer l' $\alpha$ -isopropylpipéridine, dont le chloroplatinate est soluble dans l'alcool étheré, tandis que celui de  $\gamma$ -isopropylpipéridine est insoluble dans ce réactif. Pour cela, le mélange des chloroplatinates, évaporé à consistance sirupeuse, a été additionné d'un excès d'alcool étheré (2 parties d'éther, 1 partie d'alcool); le précipité cristallin du sel  $\gamma$  a été séparé par le filtre, et les eaux-mères privées d'éther par distillation, ont été additionnées d'eau, puis traitées successivement par l'acide sulfhydrique et enfin par la potasse caustique.

Séchée sur la potasse, l' $\alpha$ -isopropylpipéridine bout à 162-164°; elle est peu soluble dans l'eau froide; sa densité à 0° est 0,866. Elle possède à un haut degré l'odeur de la conicine, dont elle partage également les propriétés physiologiques; il résulte en effet des expériences du professeur Falck qu'injectée sous la peau d'une grenouille, elle paralyse les extrémités terminales intramusculaires des nerfs moteurs, sans agir sur les nerfs sensitifs ni sur l'excitabilité musculaire.

L' $\alpha$ -isopropylpipéridine ne diffère de la conicine que par les caractères suivants : elle est inactive sur la lumière polarisée; elle bout à 162-164°; son chlorhydrate fond à 206° et son bromhydrate à 216°. La conicine parfaitement pure bout à 166-166°,5; son chlorhydrate fond à 218°, et son chloroplatinate à 207°.

AD. F.

**Recherches sur les produits contenus dans le goudron animal;**  
par MM. H. WEIDEL et B. PICK (1).

Les auteurs ont soumis à une nouvelle étude la fraction de l'huile animale de Dippel, bouillant de 170 à 180°, et qui est, d'après Anderson, constituée en majeure partie par une collidine. Ce produit, dissous dans un excès d'acide sulfurique dilué et additionné de dichromate de potassium, fournit un abondant précipité noir, formé de noir d'aniline; le liquide filtré est alors soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, qui en-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 656.



traîne la quinone et les acides gras produits dans l'oxydation par le mélange chromique des amines contenues dans le produit primitif: le résidu est ensuite sursaturé par la potasse et distillé: les bases ainsi obtenues renferment encore des produits de la série du pyrrol; pour les éliminer, on fait bouillir le tout avec de l'acide chlorhydrique concentré, on évapore la solution, et on chauffe enfin les chlorhydrates à 190-200° avec le double de leur poids d'acide sulfurique concentré; enfin, après ce traitement, on met les bases en liberté et on les distille; après quoi on les fractionne au thermomètre.

La fraction principale, passant de 170 à 180°, est alors traitée par le chlorure de platine, et le mélange des chloroplatinates soumis à de nombreuses cristallisations fractionnées. On arrive enfin à isoler: 1° un chloroplatinate bien cristallisé, peu soluble, formé par une lutidine  $C^7H^9Az$  bouillant à 162-167°; 2° un chloroplatinate, assez bien cristallisé, assez soluble, paraissant renfermer un mélange de lutidine et d'une collidine  $C^8H^{11}Az$ , bouillant à 173°,8; 3° enfin un chloroplatinate huileux, qui, traité successivement par l'acide sulfhydrique et par la potasse, fournit une collidine, bouillant à 178°,7 à la pression normale; cette base est, d'après les auteurs, une *méthyl-éthyl-pyridine*; ils la désignent par la lettre  $\alpha$ .

L' $\alpha$ -méthyl-éthyl-pyridine est un liquide incolore, très réfringent, complètement inaltérable à l'air et à la lumière; soluble en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, la benzine, elle se dissout en petites quantités dans l'eau froide et se sépare de cette solution quand on la chauffe; sa densité à 16°,8 est 0,9286.

C'est une base énergique; mais ses sels (chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, iodométhylate) sont tous incristallisables.

Oxydée par le permanganate de potassium en solution sulfurique, elle fournit l'*acide lutidique*  $C^7H^5AzO^4$ , fusible à 219°, décrit en 1880 par Weidel et Herzig.

Il résulte de la comparaison de cette base avec les autres collidines connues jusqu'à ce jour qu'elle n'est identique avec aucune d'elles; elle ne diffère que par la position des chaînes latérales d'avec la  $\beta$ -collidine ( $\beta$ -méthyl-éthyl-pyridine) obtenue par Echsner dans la distillation de la cinchonine et de la brucine avec de la potasse.

AD. F.

Sur un sucre provenant de l'agar-agar, et sur un nouvel acide obtenu au moyen de l'arabinose; essai de classification des hydrates de carbone d'après les sucres qu'on peut en dériver; par M. R. W. BAUER (1).

Reichardt a extrait en 1876 de l'agar-agar un hydrate de carbone auquel il a attribué la formule  $C^{12}H^{22}O^{11}$  et qu'il a considéré comme identique avec la *pararabine*, extraite du tourteau de betteraves (voy. t. 25, p. 118).

L'auteur du présent mémoire envisage cette matière, qu'on peut extraire de l'agar-agar par épuisement à l'eau bouillante et précipitation par l'alcool, comme identique avec la *galactine* de Muntz,  $C^6H^{10}O^5$  ou  $C^{12}H^{20}O^{10}$ . Il a constaté que, comme la galactine, cette matière se convertit par l'ébullition avec l'acide sulfurique à 20/0 en *galactose*; que l'on peut ensuite convertir au moyen du brome et de l'eau en *acide galactonique*  $C^6H^{10}O^6$ .

L'auteur a constaté en outre que, tandis que la galactose se convertit par l'action simultanée du brome et de l'eau en acide galactonique, ainsi que l'a indiqué Kiliani en 1880, l'arabinose, que l'on peut extraire de la gomme du cerisier, fournit dans les mêmes conditions un acide isomérique, auquel il donne le nom d'*acide arabonique*. Ce dernier cristallise en aiguilles microscopiques douées de la double réfraction, ayant pour formule  $C^6H^{10}O^6$ ; son sol de cadmium, extrêmement soluble dans l'eau, cristallise en longues aiguilles soyeuses paraissant orthorhombiques; ses sels d'ammoniaque et de cuivre sont également cristallisés.

En terminant, l'auteur propose la classification suivante des hydrates de carbone, fondée sur les différents sucres qu'ils fournissent par ébullition avec les acides dilués : 1° hydrates de carbone donnant du glucose : amidon, lichénine, cellulose; 2° donnant de la lévulose : inuline, lévuline; 3° donnant de la galactose : galactine; 4° donnant de l'arabinose : arabine. AB. F.

Recherches sur quelques hydrodérivés de l'acide cinchoninique; par MM. H. WEIDEL et K. HAZURA (2).

Lorsqu'on chauffe dans un appareil distillatoire l'acide *méthyl-tétrahydrocinchoninique*  $C^{10}H^{10}Az(CH^3)O^2$ , il fond d'abord, puis perd de l'eau vers 190°; on voit en même temps distiller un liquide huileux d'un jaune clair, ayant pour formule  $C^{22}H^{24}Az^2O^3$ .

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 367 à 389.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 643.

Ce corps bout à 297-299° sous 744<sup>mm</sup>,3. Chauffé à 150° avec l'acide chlorhydrique concentré, il perd du chlorure de méthyle et fournit du chlorhydrate d'acide tétrahydrocinchonin  $C^{10}H^{11}AzO^2.HCl$ . On doit donc l'envisager comme un *anhydride méthyltétrahydrocinchoninique* et lui attribuer la constitution  $[C^9H^9Az(CH^3)CO]^2O$ .

*Acide homohydrocinchoninique*  $C^{11}H^{13}AzO^2$ . — Ce corps paraît naître lorsqu'on chauffe à 150-180° un mélange d'anhydride méthyltétrahydrocinchoninique avec le double de son poids de potasse caustique; on reprend le produit par l'eau, on précipite le nouvel acide par l'acide sulfurique, et on le fait enfin recristalliser dans l'éther, avec addition de noir animal. On obtient finalement des houppes nacrées, d'apparence monoclinique, fondant à 125° (non corr.), insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Abandonné à l'air humide, le corps se colore en violet, puis se détruit assez rapidement.

Les sels de potassium et de calcium sont instables.

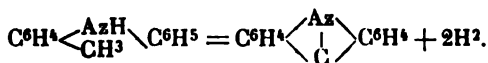
Le chlorhydrate  $C^{11}H^{13}AzO^2.HCl + H^2O$  forme de grands cristaux prismatiques, très solubles dans l'eau; il commence à se décomposer à 100°. Chauffé à 100° en tubes scellés avec du brome de méthyle, l'acide homohydrocinchoninique fournit un *iodométhylate*  $C^{11}H^{13}AzO^2.CH^3I + H^2O$ , qui se présente en gros cristaux brillants, du système clinorhombique. Traité à froid avec l'eau et l'oxyde d'argent, cet iodométhylate se convertit en *acide méthylhomohydrocinchoninique*  $C^{11}H^{12}Az(CH^3)O^2 + I$ , qui forme de petits cristaux incolores et brillants, très solubles dans l'eau froide. Lorsqu'on chauffe à 170-190° un mélange d'acide homohydrocinchoninique avec six à dix fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide sulfurique en reprenant le produit par l'eau, précipitant l'acide sulfurique par le carbonate de plomb, filtrant et évaporant après avoir dissous le plomb par  $H^2S$ , on obtient facilement des lamelles cristallines à peine jaunâtres, qui se décomposent sans fondre lorsqu'on les chauffe, et qui ont pour composition  $C^{10}H^8Az.SO^3H + I$ . Ce corps serait un *acide lépidine-sulfonique*. Par fusion avec la potasse caustique, il fournit une base huileuse, à odeur de géranium, paraissant avoir pour formule  $C^{10}H^9AzO$ . AD.

**Sur la formation pyrogénée de l'acridine :** par M. C. GRAEBE

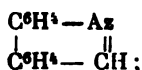
En faisant passer de la vapeur d'*o*-crésylphényl-a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* t. 17, p. 1370.

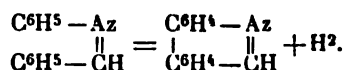
se forme de grandes quantités d'acridine. Ce mode de formation parle en faveur de la formule anthracénique de l'acridine.



Si l'acridine se rattachait à la série du diphényle, si, en un mot, sa formule était

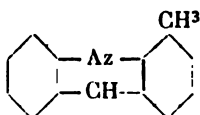


elle devrait prendre naissance en faisant passer la vapeur de benzylidène-aniline à travers un tube chauffé au rouge



L'auteur s'est assuré qu'il n'en est rien. L'acridine est donc analogue à l'anthracène. Il est probable que les deux noyaux sont substitués en *ortho*. En effet, la paracrésylaniline  $(\text{CH}^3)_{(1)} \cdot \text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5)_{(2)}$  soumise à l'action de la chaleur, ne donne pas d'acridine; il se forme un corps qui paraît être constitué par un méthylcarbazol  $\text{CH}^3 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^3 \end{smallmatrix} \text{AzH}$  renfermant le méthyle dans un des noyaux benziniques.

L'*o*.dicrésylamine  $\text{AzH}_{(2)} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)_{(1)} \\ \text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)_{(1)} \end{smallmatrix}$  fournit, dans les mêmes circonstances, outre l'acridine, une méthylacridine ayant pour formule de structure



Cette base ressemble à l'acridine et fond à une température moins élevée.

La p. dicrésylamine  $\text{AzH}_{(4)} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)_{(1)} \\ \text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)_{(1)} \end{smallmatrix}$  ne fournit pas de corps de la série de l'acridine.

G. DE B.

**Sur l'acide  $\alpha$ -carbopyrrolique ; par MM. CIANICIAN  
et SILBER (1).**

*Préparation de l'acide  $\alpha$ -carbopyrrolique  $C^5H^5AzO^2$ .* — On chauffe pendant 6 à 10 heures à  $130-140^\circ$ , 2 grammes de pyrrol, 8 grammes de carbonate d'ammoniaque et 10 grammes d'eau. On reprend par l'eau, on chauffe au bain-marie pour chasser le pyrrol et le carbonate d'ammoniaque, on concentre et on ajoute à froid de l'acide sulfurique étendu ; on épuise immédiatement par l'éther, on évapore et on purifie le résidu de l'évaporation par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu.

On obtient ainsi en acide carbopyrrolique 30-40 0/0 du poids du pyrrol employé.

L'acide  $\alpha$ -carbopyrrolique fond à  $192^\circ$  en se scindant en pyrrol et en acide carbonique. Si dans la préparation de l'acide  $\alpha$ -carbopyrrolique on chauffe les tubes au-dessus de  $140^\circ$  on obtient une petite quantité d'un acide qui précipite par l'acétate de plomb et qui est probablement constitué par l'acide  $\beta$ -carbopyrrolique.

Le sel de calcium du dérivé  $\alpha$  cristallise en écailles blanches assez peu solubles dans l'eau.

Le sel d'argent se précipite sous forme d'une poudre blanche, en additionnant de nitrate d'argent une dissolution du sel de Ba. Il résiste à l'action de l'eau bouillante.

*Éther méthylique  $C^5H^4CH^3AzO^2$ .* — Obtenu par le sel d'argent et l'iodeure de méthyle, il se présente en longues aiguilles douées d'une odeur aromatique, fusibles à  $73^\circ$ .

L'éther éthylique fond à  $39^\circ$  et bout sans décomposition à  $230-232^\circ$  ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne et la benzine, très peu soluble dans l'eau.

*Action du brome sur l' $\alpha$ -carbopyrrolate de méthyle.* — On fait passer de la vapeur de brome à travers une dissolution aqueuse bouillante d'éther méthylique ; le contenu du ballon se transforme en un magma cristallin qu'on filtre, qu'on lave à l'eau et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Le corps obtenu fond à  $209-210^\circ$  ; il cristallise en longues aiguilles insolubles dans l'eau. L'analyse lui assigne la formule  $C^4Br^3AzH. COOCH^3$ . Saponifié par la potasse caustique, il fournit l'acide tribromé  $C^4Br^3AzH.CO.OH$ , qui cristallise en longues aiguilles groupées concentriquement, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1150.

dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé à 140-150°, il se décompose sans fondre.

*Action du chlorure d'acétyle sur l' $\alpha$ -carbopyrrolate d'argent.* — On chauffe à l'ébullition 500 grammes de ligroïne, 10 grammes du sel d'argent avec du chlorure d'acétyle; on filtre à chaud pour séparer le chlorure d'argent, on évapore et on purifie le produit obtenu par cristallisation dans la ligroïne. Le corps obtenu fond à 75°; l'eau bouillante le scinde en acide acétique et carbopyrrolique. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il fournit de l'acide acétique et du pyrocolle. Ce composé a probablement pour formule  $C^4H^3AzH.(CO.O.C^2H^3O)$ .

*Action de l'anhydride acétique sur l' $\alpha$ -carbopyrrolate de méthyle.* — On chauffe l'éther méthylique avec un excès d'anhydride acétique pendant six heures à 250-260°. On traite par le carbonate de soude, on filtre et on épuise par l'éther; on concentre le dissolvant et on purifie le résidu par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient de longues aiguilles fusibles à 113°. Ce corps renferme encore un groupe amide, car il peut donner un sel d'argent  $C^6H^6AzO^3Ag$ ; c'est du pseudo-acétyl- $\alpha$ -carbopyrrolate de méthyle  $C^4H^3AzH(COCH^3)(COOCH^3)$ . Cet éther, soumis à l'ébullition avec un excès de potasse caustique, fournit l'acide pseudo acétyl- $\alpha$ -carbopyrrolique. Cet acide, purifié par cristallisation dans le toluène bouillant, forme des lamelles fusibles à 186°.

Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau.

Le sel de plomb forme des aiguilles brillantes.

Le sel de calcium  $(C^7H^6AzO^3)^2Ca + H^2O$  cristallise dans l'eau en prismes incolores, se prêtant fort bien à l'examen cristallographique.

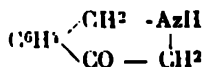
G. DE B.

**Sur la méthyl-phtalimide; par MM. GRAEBE et PICTET (1).**

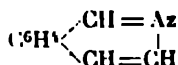
On prépare la méthyl-phtalimide en chauffant à 150° le sel potassique de la phtalimide  $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup C=AzH \\ \diagdown CO > O \end{array}$  avec de l'iodure de méthyle. On obtient de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 132°, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Elle bout à peu près à la même température que l'anhydride phtalique. Traitée à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique elle se transforme en un corps basique, dont le chloraurate correspond à la formule

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1173.

(C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>COAz)<sup>2</sup>HCl, AuCl<sup>3</sup>. La base libre fond à 120° et bout vers 300°; elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Les auteurs sont portés à lui attribuer la formule de structure suivante :



Il est probable qu'en enlevant l'oxygène on tombera sur une base analogue à la quinoléine ayant pour formule



G. DE B.

**Sur le chlorure diacétonyl-phosphoreux et l'acide diacétonyl-phosphinique :** par M. A. MICHAELIS (1).

A un mélange de 1 volume de chlorure phosphoreux et de 2-2.5 volumes d'acétone on ajoute du chlorure d'aluminium (1/6 du PCl<sup>3</sup> employé). Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique; on refroidit soigneusement jusqu'à ce que la réaction soit calmée. On chauffe ensuite jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique et on épuise par la ligroïne le liquide résiduel obtenu.

Par distillation fractionnée on isole le chlorure diacétonyl-phosphoreux (CH<sup>3</sup>COCH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>P<sup>2</sup>.Cl qui est incolore ou légèrement jaunâtre et se décompose lentement par l'eau froide, rapidement à chaud. Le corps qui prend naissance est un acide dibasique, qui a pour formule (CH<sup>3</sup>CO.CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>PH(OH)<sup>2</sup>. Cet acide diacétonyl-phosphinique cristallise en aiguilles par l'évaporation de sa dissolution aqueuse au bain-marie; il fond à 53-54°. L'acide nitrique fumant à 120° ne l'attaque pas. L'eau de brome est décolorée ainsi que le permanganate. Le brome en excès le transforme en acétone bromée.

G. DE B.

**Notes diverses :** par M. W. HENTSCHEL (2).

**I. Préparation du cyanate de phényle.**

On fait passer de l'oxychlorure de carbone sur du chlorhydrate d'aniline en fusion. On arrive ainsi à transformer la totalité de l'aniline en cyanate de phényle COAzC<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. Le cyanate de phényle brut dissout des quantités considérables d'acide chlorhydrique;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1273.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1234.

cette dissolution se solidifie au bout d'un certain temps. En distillant il se dégage de l'acide chlorhydrique.

## II. Préparation d'anhydrides acides.

On fond de l'acétate de sodium dans une chaudière munie d'un agitateur et on fait passer à travers la masse un courant abondant d'oxychlorure de carbone. Il distille de l'anhydride acétique souillée d'une petite quantité d'oxychlorure. On a obtenu ainsi les anhydrides propionique, butyrique et benzoïque mêlés au chlorure de l'acide correspondant.

## III. Préparation de l'acide monochloroacétique.

On sait que le chlorure d'acétyle réagit sur l'acide acétique cristallisable en donnant de l'anhydride acétique; d'autre part, le chlore réagit sur l'anhydride acétique en donnant l'acide monochloroacétique. On peut baser sur ces réactions un mode de préparation avantageux de l'acide acétique monochloré. Dans un appareil à reflux chauffé à 100°, on introduit quelques kilos d'anhydride acétique, on fait arriver un courant de gaz chlore en même temps que l'acide acétique cristallisable. On arrête l'opération lorsque le chlore n'est plus absorbé très lentement; on distille et on rectifie; la majeure partie du produit passe à 180-187° si l'opération a été bien conduite. Le réfrigérant doit être assez puissant pour éviter que le chlorure d'acétyle ne soit entraîné par le courant de gaz acide chlorhydrique.

## IV. Préparation de l'urée.

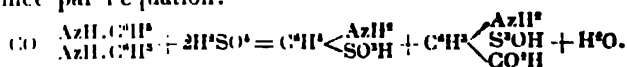
On fait passer un courant d'oxychlorure de carbone à travers une dissolution de phénol dans la quantité équivalente de soude. On obtient ainsi le rendement théorique en carbonate de phényle. Ce corps est fondu au bain-marie et traité par un courant de gaz ammoniac sec; dès que l'on perçoit l'odeur ammoniacale, on verse dans l'eau chaude. Par le refroidissement, il se forme deux couches: une de phénol, l'autre aqueuse renfermant l'urée; on épuise cette dernière jusqu'à cristallisation et on purifie les cristaux par un lavage à l'alcool. 5 kilogs de carbonate de phényle ont donné ainsi 1 kilog d'urée; on peut régénérer le phénol d'une manière quantitative.

## V. Action de l'acide sulfurique sur la carbanilide.

La carbanilide se dissout à froid dans 5 parties d'acide sulfuri-



que concentré sans altération ; le liquide peut être conservé pendant plusieurs jours sans s'altérer ; si on chauffe toutefois le mélange pendant une demi-heure au bain-marie et qu'on verse de l'eau, il ne se sépare plus de carbanilide ; on sature le liquide acide par le carbonate de baryum et on évapore ; il se sépare d'abord des aiguilles incolores d'un sel ayant pour formule  $(C^6H^5AzSO_3)^2Ba$  ; les eaux-mères renferment du sulfanilate de baryum. L'auteur admet que l'acide dont le sel de baryum est soluble, est un dérivé sulfoné de l'acide amido-benzoïque La composition de la carbanilide par l'acide sulfurique serait donc exprimée par l'équation.



G. DE B.

#### Sur les dérivés alcooliques de l'aniline :

par MM. CLAUD et HOWITZ (4).

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un iodure d'ammonium quaternaire, c'est le radical le plus élevé qui est éliminé l'état d'iodure alcoolique ; on obtient l'amine tertiaire renfermant les radicaux alcooliques les plus simples.

L'auteur a vérifié ce fait de la manière suivante. On a préparé la méthyléthylaniline  $(CH^3)(C^2H^5)(C^6H^5)Az$ , liquide incolore bouillant à  $201^\circ$  qui, combiné à l'iodure de méthyle donne un ammonium quaternaire  $(CH^3)^2(C^2H^5)(C^6H^5)Azi$  qui fond à  $126^\circ$ . Le produit est identique à l'iodure d'ammonium obtenu en faisant agir l'iodure d'éthyle sur la diméthylaniline. Chauffé avec de la potasse concentrée, il fournit nettement de la diméthylaniline. Le rendement est théorique.

La diéthylaniline se combine à l'iodure de méthyle pour former un ammonium quaternaire  $(C^2H^5)^2(CH^3)(C^6H^5)Azi$  ; le même corps se produit en traitant la méthyléthylaniline par l'iodure d'éthyle. Tous deux, soumis à la distillation avec la potasse, donnent de la méthyléthylaniline. Il est donc indifférent d'introduire dans la molécule les radicaux alcooliques différents dans un ordre ou dans un autre ; le résultat final est toujours le même ; les produits obtenus par les deux procédés sont identiques.

*Diéthylaniline monobromée*  $C^6H^5Br.C^2H^5.C^2H^5Az$ . — On prépare comme le dérivé méthylé correspondant. Ce corps cristallise en prismes fusibles à  $330^\circ$ , bouillant à  $270^\circ$ .

(4) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1324.

*Méthyléthylaniline monobromée*  $C^6H^4Br.C^3H^3.CH^3Az.$  — Ce corps est liquide ; il se solidifie au-dessous de  $0^\circ$  et bout à  $265^\circ$ .

*Propyl-phénylamine diméthylée*  $CH^3.CH^3.C^6H^4(C^3H^7)Az.$  — On l'obtient en traitant la diméthylaniline monobromée par le sodium et l'iodure de propyle. Elle est liquide, bout à  $230^\circ$  et se combine aisément à l'iodure de méthyle. L'iodure d'ammonium formé cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, fusibles à  $168^\circ$ . Cet ammonium, distillé avec la potasse caustique, régénère la propylphénylamine diméthylée.

G. DE B.

**Action de l'aniline et de la toluidine sur la nitro- $\beta$ -naphtoquinone ; par M. F. BRAUNS (1),**

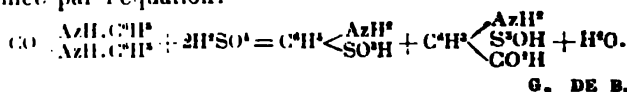
*$\xi$ -naphtoquinone-anilide mononitrée*  $C^{10}H^4.O.OH.AzC^6H^5AzO^2.$  — On dissout une partie de naphtoquinone nitrée dans 10 parties d'alcool chaud et on ajoute 1 partie d'aniline ; par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline. Cette substance fond à  $246-248^\circ$  ; elle est peu soluble dans les dissolvants usuels et jouit de propriétés acides accentuées. Chauffée avec de la soude étendue, elle se décompose ; l'acide nitreux ne l'altère pas. Dans la préparation de ce produit, il se forme un corps jaunâtre, cristallin, plus soluble. Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, on met de la nitro- $\beta$ -naphtoquinone en suspension dans la benzine, et on laisse reposer pendant un temps prolongé avec de l'aniline en excès. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant. Il forme des aiguilles jaunes fusibles à  $186^\circ$  ; solubles dans l'alcool et dans la benzine, il ne jouit que de propriétés acides faibles. Sa formule est  $C^{16}H^{14}Az^2O^4.$

L'auteur n'a pu réussir à déterminer la nature de ce composé. Il est certain que l'aniline joue un rôle dans la formation de la matière jaune, car on peut l'obtenir en effet au moyen du corps rouge et de l'aniline en présence de benzine, et le poids du corps obtenu est de beaucoup plus élevé que celui de la matière première. Le produit jaune peut être scindé par l'éthylate de sodium en aniline et en un nouveau corps qui se sépare en flocons jaunâtres par l'addition d'acide chlorhydrique. Ce produit fond à  $150^\circ$ , et paraît doué d'une stabilité remarquable ; il n'est attaqué ni par l'acide nitrique ni par la soude caustique.

*$\xi$ -naphtoquinone-anilide bromonitrée.* — On l'obtient comme le dérivé nitré en remplaçant l'aniline par l'aniline p.-bromée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1133.

que concentré sans altération ; le liquide peut être conservé pendant plusieurs jours sans s'altérer ; si on chauffe toutefois le mélange pendant une demi-heure au bain-marie et qu'on verse dans l'eau, il ne se sépare plus de carbanilide ; on sature le liquide acide par le carbonate de baryum et on évapore ; il se sépare d'abord des aiguilles incolores d'un sel ayant pour formule  $(C^7H^6AzSO^3)^2Ba$  ; les eaux-mères renferment du sulfanilate de baryum. L'auteur admet que l'acide dont le sel de baryum est peu soluble, est un dérivé sulfoné de l'acide amido-benzoïque. La décomposition de la carbanilide par l'acide sulfurique serait donc exprimée par l'équation.



G. DE B.

**Sur les dérivés alcooliques de l'aniline ;**  
par MM. CLAUD et HOWITZ (1).

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un iodure d'ammonium quaternaire, c'est le radical le plus élevé qui est éliminé à l'état d'iodure alcoolique ; on obtient l'amine tertiaire renfermant les radicaux alcooliques les plus simples.

L'auteur a vérifié ce fait de la manière suivante. On a préparé la méthyléthylaniline  $(CH^3)(C^2H^5)(C^6H^5)Az$ , liquide incolore bouillant à  $201^\circ$  qui, combiné à l'iodure de méthyle donne un ammonium quaternaire  $(CH^3)^2(C^2H^5)(C^6H^5)Azi$  qui fond à  $126^\circ$ . Ce produit est identique à l'iodure d'ammonium obtenu en faisant agir l'iodure d'éthyle sur la diméthylaniline. Chauffé avec de la potasse concentrée, il fournit nettement de la diméthylaniline. Le rendement est théorique.

La diéthylaniline se combine à l'iodure de méthyle pour former un ammonium quaternaire  $(C^2H^5)^2(CH^3)(C^6H^5)Azi$  ; le même corps se produit en traitant la méthyléthylaniline par l'iodure d'éthyle. Tous deux, soumis à la distillation avec la potasse, donnent de la méthyléthylaniline. Il est donc indifférent d'introduire dans la molécule les radicaux alcooliques différents dans un ordre ou dans un autre ; le résultat final est toujours le même ; les produits obtenus par les deux procédés sont identiques.

*Diéthylaniline monobromée*  $C^6H^4Br.C^2H^5.C^2H^5Az$ . — On la prépare comme le dérivé méthylé correspondant. Ce corps cristallise en prismes fusibles à  $330^\circ$ , bouillant à  $270^\circ$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1324.

*Méthyléthylaniline monobromée*  $C^6H^4Br.C^2H^5.CH^3Az.$  — Ce corps est liquide ; il se solidifie au-dessous de  $0^\circ$  et bout à  $265^\circ$ .

*Propyl-phénylamine diméthylée*  $CH^3.CH^3.C^6H^4(C^2H^5)Az.$  — On l'obtient en traitant la diméthylaniline monobromée par le sodium et l'iodure de propyle. Elle est liquide, bout à  $230^\circ$  et se combine aisément à l'iodure de méthyle. L'iodure d'ammonium formé cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, fusibles à  $168^\circ$ . Cet ammonium, distillé avec la potasse caustique, régénère la propylphénylamine diméthylée.

G. DE B.

**Action de l'aniline et de la toluidine sur la nitro- $\beta$ -naphtoquinone ; par M. F. BRAUNS (1),**

*$\beta$ -naphtoquinone-anilide mononitrée*  $C^{10}H^4.O.OH.AzC^6H^5AzO^2.$  — On dissout une partie de naphtoquinone nitrée dans 10 parties d'alcool chaud et on ajoute 1 partie d'aniline ; par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline. Cette substance fond à  $246-248^\circ$  ; elle est peu soluble dans les dissolvants usuels et jouit de propriétés acides accentuées. Chauffée avec de la soude étendue, elle se décompose ; l'acide nitreux ne l'altère pas. Dans la préparation de ce produit, il se forme un corps jaunâtre, cristallin, plus soluble. Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, on met de la nitro- $\beta$ -naphtoquinone en suspension dans la benzine, et on laisse reposer pendant un temps prolongé avec de l'aniline en excès. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant. Il forme des aiguilles jaunes fusibles à  $186^\circ$  ; solubles dans l'alcool et dans la benzine, il ne jouit que de propriétés acides faibles. Sa formule est  $C^{16}H^{14}Az^2O^4.$

L'auteur n'a pu réussir à déterminer la nature de ce composé. Il est certain que l'aniline joue un rôle dans la formation de la matière jaune, car on peut l'obtenir en effet au moyen du corps rouge et de l'aniline en présence de benzine, et le poids du corps obtenu est de beaucoup plus élevé que celui de la matière première. Le produit jaune peut être scindé par l'éthylate de sodium en aniline et en un nouveau corps qui se sépare en flocons jaunâtres par l'addition d'acide chlorhydrique. Ce produit fond à  $150^\circ$ , et paraît doué d'une stabilité remarquable ; il n'est attaqué ni par l'acide nitrique ni par la soude caustique.

*$\beta$ -naphtoquinone-anilide bromonitrée.* — On l'obtient comme le dérivé nitré en remplaçant l'aniline par l'aniline p.-bromée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1133.

Elle fond à 245-246°. Cette substance, soumise à l'ébullition avec de l'alcool et de l'aniline, fournit le corps jaune mentionné précédemment ; l'aniline déplace simplement l'aniline p.-bromée.

La p.-et l'o.-toluidine agissent également sur la nitro-5-naphthoquinone en fournissant deux séries de corps ; la matière rouge dérivant de l'o.-toluidine fond à 240°, le produit jaune à 144°. Les dérivés correspondants de la para-série fondent à 241° et à 222°. Les dérivés rouges, traités par l'aniline donnent de nouveaux corps renfermant encore le reste de toluidine. Ces produits sont jaunes et fondent, le para à 175°, l'ortho à 154°.

G. DE B.

## REVUE DES BREVETS

### Brevets anglais.

3086. — *Fabrication de l'acide sulfurique.* — MM. FINCH, à Silvertown (Essex), W. J. et S. WILLOUGHBY, à Plymouth (Devon). — 11 février 1884. — Ce brevet est relatif à la description d'un appareil dans lequel on injecte le mélange d'acide sulfureux et de vapeurs nitreuses au moyen d'une pompe, dans des tours où il est soumis à une certaine pression.

4028. — *Fabrication du bichromate de soude.* — M. W. CRYSTAL, à Glasgow (Lanark). — 27 février 1884. — Le minerai de chrome est calciné avec un mélange de chaux et d'un sel alcalin. La lixiviation est faite avec une solution de sels alcalins avec ou sans addition d'acides. Enfin on décompose par un acide de manière à obtenir le bichromate. On élimine par cristallisation la majeure partie des sels de soude.

4102. — *Fabrication du bichromate de potasse.* — M. H. BOWEN, à Philadelphie (États-Unis), représenté par M. S. PITT, à Sutton (Surrey). — 28 février 1884. — Le minerai de chrome calciné, comme ci-dessus, avec un mélange de sels alcalins et de chaux est traité ensuite par l'acide carbonique en présence d'une solution de carbonate de potasse.

4195. — *Fabrication du bichromate de soude.* — M. C. GOMMAN, à Irvine (Ayr). — 1<sup>er</sup> mars 1884. — On fait le mélange suivant : minerai de chrome 250 parties ; chlorure de sodium 150 parties ; hydrate de calcium 250 parties. On calcine ce mélange dans un four où l'on fait arriver de la vapeur d'eau surchauffée à 700° environ. On recueille l'acide chlorhydrique qui

se dégage, puis on lessive la masse calcinée pour en extraire le chromate de soude

4417. — *Traitement du chlorure de sodium pour la production de l'hypochlorite de chaux.* — MM. W. RICHARDSON, 5, Exeter Street, Gateshead (Durham) et W. CREY. — 5 mars 1885. — Brevet relatif à la décomposition électrolytique du chlorure de sodium fondu ou en solution aqueuse.

4811, 5948 et 6731. — *Fabrication des chromates et des bichromates.* — M. W. DONALD; Belgrave Terrace, Hillhead (Glasgow). — 13 mars 1885. — Le traitement des minerais de chrome par fusion avec des sels alcalins donne une liqueur renfermant en solution principalement du chromate et du sulfate de soude. L'inventeur ajoute à cette solution une quantité juste suffisante de chlorure de baryum ou de chlorure de calcium pour précipiter l'acide sulfurique. Par cristallisation on se débarrasse ensuite aisément du chlorure de sodium et on a le chromate en solution.

Pour la préparation du bichromate d'ammoniaque, l'inventeur commence par préparer une solution de chlorhydrate d'ammoniaque par l'action du chlorure de baryum sur le sulfate d'ammoniaque, puis il mélange les solutions de chlorhydrate d'ammoniaque et de chromate de soude, qui donnent, par double décomposition, du chlorure de sodium, facile à éliminer, et du carbonate d'ammoniaque qu'on convertit ultérieurement en bichromate.

4879. — *Fabrication du ciment.* — M. J. WATSON, à Greenhithe-on-Thames. — 14 mars 1884. — Relatif à la description d'appareils.

5130. — *Fabrication de composés chromiques.* — M. S. THOMAS, 19 mars 1884. — Le minerai de chrome fondu avec un excès de charbon donne un alliage de fer et de chrome carburé. Cette motte est traitée à fusion dans un Bessemer avec de la chaux ou de la magnésie et on y introduit une quantité de chaux et de sels alcalins plus que suffisante pour se combiner avec la totalité de l'acide chromique produit. La scorie contenant le chromate est lixiviée à l'eau.

5447. — *Préparation d'un composé désinfectant à base de phénol et de chaux.* — M. J. AUSTIN, à Southfield, Leigh Works; Bristol (Somerset). — 25 mars 1884. — On utilise la chaux

ayant servi à la purification du gaz d'éclairage qu'on calcine, puis dans laquelle on incorpore 25 0/0 de phénol.

5520. — *Fabrication de sulfate d'ammoniaque.* — M. W. Meadows, à Rainhill (Lancaster). — 27 mars 1884. — L'inventeur a eu pour but d'utiliser, pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque pur, l'acide sulfurique des pyrites, tandis que jusqu'ici on n'employait pour cela que l'acide sulfurique du soufre.

Pour cela, il étend de 3 fois son poids d'eau l'acide du commerce, puis il fait passer du gaz ammoniac jusqu'à ce que la température du mélange soit d'environ 55°. A ce moment on ajoute un peu de goudron de houille et on continue à faire arriver l'ammoniaque. Il se produit une écume qui entraîne l'arsenic et le fer. On l'enlève au fur et à mesure. Au bout de 2 à 3 heures, il ne se produit plus d'écume et l'on peut faire cristalliser le sulfate d'ammoniaque dans le liquide clair.

5975. — *Fabrication du chlorate de potasse.* — M. J. Wilson, à Berwick-on-Tweed. — 5 avril 1884. — L'inventeur substitue la magnésie à la chaux dans le procédé de fabrication actuel. On fait passer le chlore dans une solution aqueuse renfermant en suspension 1 p. 75 de magnésie pour 1 partie de chlorure de potassium. Quand l'action est terminée, on fait passer un courant de vapeur d'eau pour recueillir le chlore en excès, puis on évapore pour faire cristalliser le chlorate. Le chlorure de magnésium restant en solution est évaporé, puis soumis à la calcination, ce qui permet d'une part de régénérer la magnésie et de l'autre d'obtenir de l'acide chlorhydrique.

6022. — *Nouveau mode d'obtention de la baryte et de la strontiane.* — M. E. TRACHSEL, 45, Miranda Road (Middlesex). — 5 avril 1884. — Les sulfates calcinés avec du charbon donnent les sulfures qu'on fait dissoudre dans l'eau bouillante et cristalliser. Ces sulfures grillés à la flamme oxydante donnent d'une part de l'acide sulfureux et d'autre part de la baryte et de la strontiane qu'on fait dissoudre dans l'eau bouillante et cristalliser.

6051. — *Préparation de composés à base de nitro-cellulose pour la fabrication des vernis, etc.* — MM. W. WILSON; Jubilee street, Mile End (Middlesex) et J. STONE; Lancaster. — 7 avril 1884. — Les inventeurs utilisent la solution de la nitro-cellulose dans l'acétate d'amyle.

6176. — *Obtention de solutions contenant de l'acide phospho-*

**rique libre.** — M. ED. PACKARD, à Grove House, Bramford, près d'Ipswich (Suffolk). — 9 avril 1884. — L'inventeur obtient ses solutions d'acide phosphorique en traitant les phosphates de chaux naturels ou artificiels par l'acide sulfurique dilué. Le brevet est relatif à une sorte d'épuisement méthodique des phosphates, de manière à éviter autant que possible les concentrations.

**6215.** — *Procédé de purification de l'acide sulfurique.* — MM. G. THOMSON, à Dillinton (Drome), Canada, et W. KEMP, à Jarrow-on-Tyne (Durham), représenté par M. W. THOMSON, à, lord Street Liverpool (Lancaster) 10 avril 1885. — L'acide tel qu'on le retire des chambres de plomb est additionné de sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite l'arsenic et l'antimoine. On filtre sur un appareil de plomb, puis on distille, de manière à débarrasser l'acide des vapeurs nitreuses. On procède ensuite à la concentration.

**6290.** — *Fabrication d'alumine, d'oxyde de fer et de certains produits secondaires.* — M. G. ROSENTHAL, 3, Moorgate street, Buildings (London). — 12 avril 1884. — Le sulfate d'alumine brut, traité à chaud par du chlorure de magnésium, donne de l'alumine anhydre et de l'oxyde de fer, tandis que l'acide chlorhydrique se dégage et qu'il se forme du sulfate de magnésie. Quand tout l'acide chlorhydrique s'est dégagé, la totalité de l'alumine est rendue insoluble. On lessive pour enlever le sulfate de magnésie et on sépare l'oxyde de fer de l'alumine par un procédé mécanique.

**6304.** — *Conservation des substances alimentaires.* — M. ED. SONSTADT, Windmill Lane, Cheshunt. — 12 avril 1884. — L'inventeur additionne les matières d'un usage domestique, telles que le sucre, le sel et le salpêtre, d'une petite quantité d'iodate de calcium variant de 1 à 5 0/0. Pour employer l'iodate de calcium en solution, on ajoute un citrate alcalin neutre pour accroître sa solubilité.

**6367.** — *Perfectionnements apportés dans la fabrication du sodium.* — M. S. THOMAS, 9, Palace chambers, Westminster Bridge (London). — 14 avril 1884. — Ce brevet est relatif à un perfectionnement dans l'appareil et le mode de chauffage du mélange de carbonate de soude et de charbon.

**6464.** — *Méthode de préparation des sels de plomb destinés à la fabrication du blanc de plomb.* — M. W. WILSON; Jubilee



street, Mile End (Middlesex). — 17 avril 1884. — L'inventeur facilite la solution du plomb en introduisant ce métal finement divisé dans les solutions d'acides nitrique ou acétique ou dans des solutions neutres de nitrate ou d'acétate. Il décrit un appareil permettant de réaliser facilement cette opération.

6750, 6751 et 6752. — *Fabrication de superphosphate de chaux très riche et très pur.* — M. ED. PACKARD; Grove House, Blandford, près d'Ipswich (Suffolk). — 24 avril 1884. — Les phosphates naturels sont traités en présence de l'eau par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour obtenir environ 70 0/0 de l'acide phosphorique à l'état de phosphate monocalcique et les 30 0/0 restants à l'état libre. On chauffe ensuite le liquide et on l'amène à une concentration à une densité de 1.125 à 1.300. A cette même concentration presque totalité du sulfate de chaux et des phosphates de fer et d'alumine se sont précipités et il suffit de laisser reposer et de décanter pour obtenir une solution pure qu'on évapore jusqu'à un point de concentration voulu. On obtient ainsi des superphosphates renfermant plus de 54 0/0 d'acide phosphorique soluble.

7056. — *Nouvelle méthode de traitement des oxydes et sulfures métalliques.* — M. F. KNOWLES, à Mayfield (Ryde) dans l'île de Wigh. — 3 janvier 1884. — (Addition au brevet n° 603.)

Le sulfure ou l'oxyde métallique sont chauffés au rouge dans une cornue au travers de laquelle on fait passer un courant de gaz d'éclairage ou de vapeur de pétrole. Le carbure métallique obtenu dans cette première partie de l'opération est introduit dans un convertisseur Bessemer avec une petite charge de spiegeleisen fondu. On fait arriver dans le convertisseur un courant d'air et d'acide carbonique.

7562. — *Fabrication de phosphates.* — M. F. HARBORD, 5, Wellington road, Wolverhampton. — 30 mai 1884. — Le but de ce brevet est pour objet la préparation de phosphates exempts de fer. Les phosphates bruts sont traités par un acide dilué de manière à dissoudre la presque totalité de l'acide phosphorique et à laisser dans le résidu le plus possible de fer. On décante, on fait passer dans le liquide un courant d'air et de vapeur, de manière à perdre le fer. Dans une petite quantité du liquide on dose le fer, on ajoute à la masse la proportion exactement nécessaire de ferrocyanure de potassium pour précipiter le fer dans la liqueur chargée et aussi neutre que possible. Dans la liqueur filtrée, on ajoute de la chaux ou de la craie pour précipiter l'acide phos-

phorique. Le précipité de bleu de Prusse est converti en ferrocyanure de potassium et rentre dans la fabrication.

7573. — *Perfectionnements apportés à la fabrication de glycérine et d'acides gras au moyen de substances animales et végétales.* — M. J. FREESTONE. — 10 mai 1884. — Les matières grasses fondues sont traitées sous pression dans un autoclave, par 1/2 à 1 0/0 de magnésie hydratée, en présence d'une petite quantité d'eau. La saponification est assez rapide. La solution aqueuse de glycérine est évaporée dans le vide, et le mélange d'acides gras et de savons magnésiens est traité par une petite quantité d'acide chlorhydrique pour purifier les acides gras.

7977. — *Nouvelle méthode pour extraire les oxydes et composés dangereux de plomb, arsenic, etc., des minerais qui les renferment.* — MM. W. TOOTH, 126, Brook street, Newington Buts (Surrey) et J. ROOKER, 10, Sutherland square (Surrey). — 20 mai 1884. — Ce brevet est relatif à la disposition d'un appareil spécial qui met les ouvriers à l'abri des vapeurs dangereuses.

8056. — *Méthode de purification de l'eau renfermant des matières végétales en solution.* — M. A. IRVING; Wellington college, Wokingham. — 22 mai 1884. — Les acides humiques se combinent très rapidement avec le fer métallique pour donner, en présence d'un excès de ce métal, des sels neutres solubles. Au contact de l'oxygène de l'air, ces sels se décomposent et donnent, d'une part de l'oxyde ferrique qui se précipite, et d'autre part de l'eau et de l'acide carbonique provenant de la combustion de ces matières organiques.

L'inventeur, mettant ces réactions à profit, fait passer l'eau à purifier dans de grands bassins aérés et renfermant une assez grande quantité de fer.

8686. — *Préparation de sucre interverti au moyen de la saccharose.* — M. F. THOMPSON, 70, Spring Terrace, Stapenhill (Burton-on-Trent). — 7 juin 1884. — On dissout une partie de saccharose dans 4 parties d'eau. On chauffe le mélange à environ 50°, puis on ajoute 1 partie de levure pour 100 parties de saccharose. Au bout de 5 heures l'intervention est complète. Il suffit de filtrer et d'évaporer.

---

#### Brevets allemands.

---

30839. — *Procédé de fabrication du chlore en partant du*

*chlorure de calcium provenant de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.* — M. CHARLES JAQUET, à Chauny (Aisne). — 17 juin 1884. — On chauffe au rouge un mélange à parties égales de chlorure de calcium, de peroxyde de manganèse et d'acide silicique. Il se dégage un mélange de chlore et d'acide chlorhydrique, que l'on fait passer à travers du peroxyde de manganèse mis en suspension dans l'eau.

30889. — *Préparation d'amines nitrées.* — MM. IVAN LEVITIN, à Manchester. — 26 février 1884. — En ajoutant les nitrates des bases aromatiques à de l'acide sulfurique fortement refroidi, il se forme nettement les *dérivés métauitrés* des amines soumises à l'expérience. Ainsi, le nitrate d'aniline se transforme en une nitro-amine fusible à 107°. L'o.-toluidine fournit un corps fusible à 143°, qui se transforme par réduction en une *crésylène-diamine*, laquelle, traitée par l'acide nitreux, fournit des bruns analogues au brun Bismarck. Cette nitrotoluidine a probablement pour formule  $C^6H^3(CH^3)_4AzH^2_{21}AzO^2_{11}$ . Dans les mêmes circonstances la para-toluidine fournit une base nitrée



fusible à 77-78°, qui se transforme par la réduction en *méta-crésylène-diamine*.

30746. — *Préparation industrielle du soufre en partant d'hydrogène sulfuré.* — Première fabrique autrichienne de soude, à Hruschau (Silésie autrichienne). — 26 juillet 1884. — On fait passer l'hydrogène sulfuré à travers un système de tubes pleins de morceaux de plâtre et qui communiquent avec un condenseur pour recueillir le soufre liquide. Lorsque la totalité du sulfate se trouve transformée en sulfure, on fait passer ce courant de gaz à travers un appareil semblable tandis que le premier est traversé par un courant d'air. L'air oxyde ainsi le sulfure et la chaleur dégagée par l'oxydation sert à chauffer l'autre système de tubes.

31146. — *Préparation d'un charbon végétal peu combustible pour l'hygiène et l'électricité.* — M. A. F. WESTERLUND, à Stockholm. — 30 mai 1884. — On imprègne les matières végétales (foin, paille, papier ou autres corps) avec une dissolution d'un phosphate ou d'un borate; on dessèche et on calcine à l'abri de l'air.

31149. — *Préparation d'arséniates et production simultanée*

*d'acide nitrique.* — M. E. A. MEYER, à New-York. — 24 juillet 1884. — On chauffe à la vapeur, dans un appareil approprié, un mélange d'acide arsénieux, d'acide arsenique et de nitrate de potasse. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent sont régénérées comme d'habitude et s'écoulent dans les appareils. On peut également ajouter la dissolution de nitrate au mélange d'acides arsénieux et arsenique.

31240. — *Préparation d'acides oxy-naphtoïques.* — M. R. SCHMITT, à Dresde. — 19 septembre 1884. — On traite à froid les sels alcalins de l' $\alpha$  ou du  $\beta$ -naphtol par l'acide carbonique gazeux ou solide. Les sels obtenus sont chauffés en autoclave à 120-140°. Ils se transforment ainsi en acides oxynaphtoïques.

31321. — *Dépendant en partie du brevet 27789. — Préparation de matières colorantes en condensant les dérivés tétra-alcooliques des diamidobenzophénones avec des phénols et transformation des produits obtenus en matières colorantes exclusivement basiques.* — MM. EISER et PICK, à Berlin. — 21 août 1884. — En condensant les sels ou les chlorures des diamidobenzophénones tétra-alcooliques avec les phénols, on obtient des matières colorantes variant du violet rouge au bleu. Les produits obtenus renferment des groupes amidogènes et le groupe OH, et jouissent en conséquence de propriétés à la fois acides et basiques; on peut les transformer en dérivés sulfonés par les méthodes usuelles.

En faisant agir les amines sur ces corps, le groupe OH est éliminé et remplacé par un groupe d'amine. Les matières colorantes obtenues en dernier lieu sont exclusivement basiques. Ce sont des corps appartenant à la série de la rosaniline.

31148. — *Préparation de sulfate de potassium au moyen de schœnite.* — Vereinigte chemische Fabriken, à Leopoldshall. — 29 juin 1884. — On traite la schœnite par la vapeur; le produit ainsi obtenu se résout très facilement en une poudre cristalline qu'on mélange à une quantité de houille inférieure à celle nécessaire pour réduire l'acide sulfurique existant à l'état de sel magnésien. Ce mélange est chauffé dans un four de réduction; 90-95 0/0 de l'acide sulfurique uni à la magnésie se trouvent ainsi réduits.

31219. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du chlore et du chlorure de chaux.* — M. ERNEST SOLVAY, à Bruxelles. — 7 mai 1884. — Pour rendre plus compacte la masse de silice et de chlorure de calcium et pour obtenir un résidu plus basique,

on ajoute une certaine quantité de résidus provenant d'une opération précédente. Les matières alumineuses et siliceuses sont grillées pour éliminer l'acide carbonique et les matières organiques ; l'air qui sert au grillage doit être exempt d'acide carbonique et de vapeur d'eau. Les appareils employés sont recouverts d'une substance infusible et inattaquable pouvant se vitrifier. Le chlore obtenu est transformé en chlorure de chaux dans des séries de chambres à absorption.

31550. — *Préparation de chlorure d'étain.* — M. L. A. CAMMIS, à Stolberg (province Rhénane). — 22 octobre 1884. — On chauffe un mélange d'oxyde d'étain et de chlorure de magnésium, ou bien un mélange d'une dissolution de chlorure de sodium ou de magnésium avec une dissolution d'oxyde d'étain dans l'acide chlorhydrique. Par la distillation sèche, on obtient du chlorure d'étain qui se volatilise.

31091. — *Préparation de la dioxypyrrène-quinone.* — M. H. REINHER, à Berlin. — 16 juillet 1884. — On chauffe pendant 2-3 heures à 180-210°, 1 partie de pyrène-quinone avec 4-5 parties d'acide sulfurique concentré. Le dérivé disulfoné obtenu, traité à une température élevée par les alcalis, fournit le dérivé dioxhydrilé correspondant. On obtient ce même corps en partant de *dibromo-pyrène-quinone*. Cette dernière se prépare en chauffant pendant 2 h. 1/2 à 90-115°, 1 molécule de quinone avec 2 molécules de brome.

31358. — *Traitement de charbon animal et des produits analogues.* — *Préparation d'eau oxygénée ou de peroxydes alcalino-terreux.* — M. P. DEGENER, à Berlin et JULIUS LACH, à Neustadt-Magdebourg. — 6 juin 1884. — Pour rendre le noir animal plus apte à la purification des liquides, on l'arrose d'eau et on l'évapore pendant 48 heures aux rayons solaires ou à l'action de la lumière électrique. En lixiviant le produit ainsi traité, on obtient une dissolution d'eau oxygénée si on a arrosé le produit d'eau pure et d'un peroxyde si on s'est servi d'une eau alcaline.

31356. — *Traitement des sulfates de baryum, de strontium et de calcium.* — M. F. RONTNER, à Bredow, près de Stettin. — 13 avril 1884. — On fond les sulfates avec une 1/2 partie d'un chlorure alcalin ; la masse refroidie est traitée par l'eau ; il reste ainsi le sulfate sous forme d'une poudre fine. Si on veut préparer les hydrates des métaux alcalino-terreux, on chauffe dans des fours à sole, dans la flamme réductrice, le mélange additionné

de matières carbonées en faisant passer en même temps un courant de vapeur d'eau surchauffée. En reprenant par l'eau, le chlorure alcalin se dissout; l'hydrate moins soluble forme le résidu de la lixiviation. L'action réductrice de la vapeur d'eau peut être augmentée en additionnant la masse de métaux facilement oxydables (zinc, fer, etc.).

31357. — *Préparation d'alumine et d'acide chlorhydrique.* — M. G. ROSENTHAL, à Munich. — 27 mai 1884. — On chauffe du sulfate d'alumine avec du chlorure de magnésium, il se forme de l'alumine et du sulfate de magnésie, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique, on additionne le mélange d'une petite quantité de chaux et on fait passer un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Pour pouvoir utiliser dans ce but les eaux riches en  $MgCl_2$  de l'industrie des sels de potasse, le chlorure de potassium qu'elles renferment est éliminé à l'état d'alun potassique par addition de sulfate d'alumine.

31666. — *Procédé de blanchiment des liquides par le manganate de baryum.* — M. G. KASSNER, à Breslau. — 8 juin 1884. — Les liquides à décolorer sont traités par le manganate de baryum. On régénère le manganate de baryum en chauffant le dépôt de  $BaO$  et  $MnO_2$  qui prend naissance en le chauffant au rouge en présence de l'air.

31669. — *Préparation de peroxyde de plomb exempt de chaux.* — M. F. C. BROCKHOFF, à Duisburg, et C. FAHLBERG, à l'hiladelphie. — 12 juillet 1884. — On décompose à chaud le sulfate de plomb par le carbonate de sodium. Le précipité de carbonate de plomb est soumis à l'ébullition avec du carbonate et de l'hypochlorite de soude.

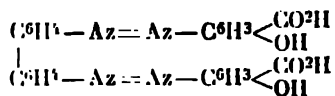
31671. — *Préparation du chlore en partant d'oxychlorure de magnésium partiellement déshydraté.* — M. A. R. PÉCHINEY, à Salindres, et W. WELDON, à Rede Hall. — 8 août 1884. — On mélange à chaud une dissolution concentrée de chlorure de magnésium avec de la magnésie et on laisse refroidir en agitant constamment la masse. L'oxychlorure de magnésium ainsi obtenu est chauffé à 150-200° de manière à obtenir un produit renfermant moins de  $6H_2O$ . A une température plus élevée le chlore est mis en liberté.

31688. — *Préparation de produits antimonisés.* — M. DITTLER

et C<sup>o</sup>, à Höchst-sur-Mein. — 15 novembre 1884. — On dissout dans la glycérine additionnée d'un alcali ou de son carbonate de l'oxyde d'antimoine ou un de ses sels. — On étend d'eau à volonté, on filtre et on neutralise l'excès d'alcali en ajoutant un acide.

31687. — *Procédé de distillation d'huiles à graisser exemptes de résines.* — M. C. ROTH et A. PARRISIUS, à Berlin. — 12 novembre 1884. — Les huiles à graisser non susceptibles d'être distillées à sec ont été jusqu'ici purifiées par des distillations à la vapeur d'eau surchauffée. Dans ces conditions, la vapeur entraîne des produits résineux. En remplaçant la vapeur d'eau par les vapeurs d'hydrocarbures bouillant au-dessous de 300°, on obtient des huiles à graisser exemptes de résine que l'on débarrasse des produits volatils par une simple distillation.

31658. — *Préparation de matières colorantes azoïques jaunes, en faisant agir le tétrazo-diphényle, le tétrazoditolyle et le tétrazodixylyle sur les acides oxybenzoïques.* — Ancienne usine FR. BAYER et C<sup>o</sup>, à Elberfeld. — 14 juin 1884. — Les bases de la série du diphényle (benzidine, tolidine, diamidodixylyle  $(C^6H^3(CH^3)_2AzH^2)^2$ ) obtenues par les méthodes nouvelles en partant de nitrobenzine, dinitrotoluène ou nitroxyène sont transformées en dérivés tétrazoïques par l'acide nitreux (nitrite de soude et HCl). Les corps diazoïques ainsi obtenus sont ajoutés à une dissolution alcaline d'un des trois acides oxybenzoïques. Il se produit des matières colorantes, presque insolubles dans l'eau. Le produit obtenu avec le tétrazodiphényle et l'acide salicylique



teint le coton non mondancé sur bain de savon bouillant en jaune soufre.

31842. — *Préparation de l'aldéhyde benzoïque métachlorée.* — Ancienne usine MEISTER LUCIUS et BRUNNING, à Höchst-sur-Mein. — 5 août 1884. — On prépare le dérivé méthanitré de l'aldéhyde; on le réduit à l'état de dérivé amidé, qu'on transforme en dérivé chloré par l'action successive du nitrite de soude et du chlorure cuivreux.

31509. — *Perfectionnement apporté à la fabrication des*

*acides sulfonés des matières colorantes violettes.* — Ancienne usine BAYER et C<sup>ie</sup>, à Elberfeld. — 24 avril 1884. — On prépare la leucobase du violet de Paris, on benzyle le produit et on sulfoconjugue. Ou bien on réduit le violet benzoïque du commerce et on sulfoconjugue la leucobase obtenue.

Les leucobases de ces matières colorantes peuvent être plus facilement sulfoconjuguées que les matières colorantes elles-mêmes. Les produits obtenus par oxydation des leucobases sulfonées sont plus beaux que ceux obtenus par sulfoconjugaison directe. Ces opérations peuvent être effectuées avec les divers violets du commerce et même avec la rosaniline, pourvu qu'il existe dans la molécule un ou plusieurs groupes C<sup>7</sup>H<sup>7</sup>.

**32008.** — *Procédé pour la préparation de matières colorantes bleues obtenues en oxydant les produits de condensation des acétones grasses et de la diméthylaniline.* — Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis. — 24 juillet 1884. — En chauffant en autoclave à 150-200°, 2 molécules de diméthylaniline et 1 molécule d'acétone avec du chlorure de zinc, on obtient un produit de condensation qu'on isole de la manière suivante. On traite d'abord par la vapeur d'eau, qui enlève la diméthylaniline et l'acétone non entrées en réaction. Le résidu huileux est purifié par cristallisation dans le pétrole.

En oxydant une solution acidifiée par l'acide acétique au moyen de peroxyde de plomb, et en précipitant par le sel et le chlorure de zinc, on précipite une matière colorante bleue, qui teinte la soie et le coton mordancé au tannin en magnifiques nuances d'un bleu pur.

**31089.** — *Préparation d'aluminium par l'électrolyse des silicates.* — M. L. LOSSIER, à Genève. — 19 mars 1884. — Le bain à électrolyser est contenu dans un creuset en forme d'U : il est constitué par un mélange en fusion de fluorure d'aluminium et d'un fluorure alcalin. Les électrodes sont séparées par une cloison plongeant jusque vers le milieu du liquide ; elles sont constituées par du coke : l'électrode positive est recouverte de silicate d'alumine en pâte, préalablement desséché. Sous l'influence du courant électrique, le fluorure d'aluminium se décompose en fluor et en aluminium ; l'aluminium se sépare à l'électrode négative et surnage à l'état liquide ; le fluor se rend au pôle positif, décompose le silicate d'alumine en donnant du



fluorure de silicium, qui se dégage avec l'oxyde de carbone venant de la réduction du silicate; l'aluminium se dissout dans le fluorure qui alimente le bain.

31531. — *Utilisation de résidus de zinc.* — M. E. GLATZ, Breslau. — 29 octobre 1884. — Pour éliminer le fer et soufre des résidus de zinc, on soumet le tout à la fusion. On purifie le régule obtenu et on enlève le fer au moyen d'aimantation. Si on emploie des résidus très impurs, on peut opérer d'abord la séparation mécanique au moyen de tamis appropriés.

31716. — *Préparation d'oxyde de zinc.* — M. F. C. GLATZ, Berlin. — 9 décembre 1884. — On mélange les minerais de zinc avec des agents réducteurs, on en fait des briquettes qu'on chauffe en présence d'air dans un four approprié. Les vapeurs de zinc qui se dégagent sont brûlées par de l'air en excès.

32015. — *Préparation d'acides gras et d'acides oléiques à partir du suint.* — M. C. VIOLETTE, A. BUISINE, à Lille, et ALEX. VINCHON, à Roubaix (Nord). — 25 octobre 1884. — On chauffe le suint desséché et additionné d'alcali à 250-300° à l'abri de l'air. L'air est éliminé soit par un courant de vapeur surchauffée, soit au moyen d'un gaz indifférent. Dans cette réaction les acides gras libres, contenus dans le suint, sont fixés à l'alcali en savons alcalins; l'alcali agit à une température suffisamment élevée sur les éthers neutres, et les scinde en alcools (cétérine, isocholestérine, alcool cérylique, etc.) et en acides (oléique, stéarique, etc.); ces derniers formant un savon à l'acide. En outre, les alcools formés en premier lieu se transforment sous l'influence de l'alcali en acides correspondants. On les sépare par l'eau bouillante. Les savons cristallisent par le refroidissement. On obtient les acides gras à l'état libre d'après les méthodes usuelles et on sépare les corps liquides des acides solides par une distillation fractionnée ou par expression.

29929. — *Préparation du cyanate de phényle.* — ANTOINETTE, usine HOFMANN et SCHÖTENSACK, à Ludwigshafen-sur-Rhein. — 20 mai 1884. — L'oxychlorure de carbone réagit à une température élevée sur la carbanilide ou les sels d'aniline avec formation de cyanate de phényle.

Le Gérant : G. MASSON.

---

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.**

---

**MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.**

---

**Purification de l'acide sulfurique et préparation de l'acide nitrique ; par le professeur KUPFERSCHLAGER.**

Tous les chimistes savent que l'acide sulfurique brut, préparé au moyen des pyrites ferrugineuses, contient des sulfates de plomb et de chaux, des vapeurs nitreuses et sulfureuses, de l'acide arsénique, quelquefois de l'acide sélénieux, du sulfate de thallium et du fluorure hydrique, et qu'il doit être purifié complètement avant d'être employé en chimie et en médecine.

C'est de cette purification que nous allons nous occuper ; mais tout d'abord, nous devons bien préciser l'état sous lequel l'arsenic existe dans l'acide sulfurique brut.

Les expériences que Dupasquier a faites en 1845, et après, celles de Bussy et Buignet, ont démontré que l'arsenic y existe à l'état d'acide arsénique, et que c'est parce qu'il y est sous cet état, que Dupasquier a reconnu qu'on ne peut l'enlever complètement par le sulfure hydrique, même en excès, et qu'il a conseillé d'employer le sulfure barytique, qui atteint ce but.

Cette même année, après avoir pris connaissance du procédé de Dupasquier, l'avoir essayé et reconnu suffisant, j'ai, néanmoins, fait des expériences pour tâcher de purifier l'acide sulfurique brut par un procédé moins coûteux, vu que le prix de revient du sulfure barytique, que l'on doit préparer spécialement, augmente celui de l'acide sulfurique, qui doit se vendre à un prix relativement bas.

Depuis 1845, beaucoup de procédés ont été indiqués pour purifier l'acide sulfurique brut : je les résume en disant qu'ils conseillent le sulfate ammonique pour détruire les vapeurs nitreuses, le peroxyde manganique pour transformer l'acide arsénieux (car il y a encore des chimistes qui admettent cela) en acide arsénique, lequel reste dans la cornue sans qu'il en passe avec l'acide sulfurique qui distille, ce que je n'admets pas ; enfin, l'on conseille aussi d'étendre d'eau l'acide sulfurique arsénifère, d'y ajouter du chlorure hydrique, puis de le traiter par du sulfure hydrique et de le distiller après son éclaircissement.

Pour ne pas allonger inutilement mon travail, je me contente

de dire que ces procédés ne sont pas tous suffisants, qu'ils trop compliqués, et qu'ils élèvent sensiblement le prix de l'acide sulfurique ainsi purifié.

J'en viens donc à rappeler succinctement le procédé que j'ai imaginé en 1845 (1), et qui est peu connu, parce que le *Journal de pharmacie d'Anvers* était peu répandu alors; c'était sa première année.

Me basant sur ceci, que, si le sulfide hydrique ne peut éliminer complètement l'arsenic existant à l'état d'acide arsénique qu'il le peut, quand on a affaire à de l'acide arsénieux, je me suis dit, en considérant les corps qui se trouvent dans l'acide sulfurique brut, qu'il faut commencer par ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux. A cet effet, voici comment il faut procéder :

Étendre de son poids d'eau l'acide sulfurique, puis y passer un courant de gaz acide sulfureux lavé et en excès afin de transformer les acides arsénique et azotique en acides arsénieux et azoteux, et probablement le sélénieux (s'il s'en trouve) en sélénium; ce qui d'autre part, augmente la quantité primitive d'acide sulfurique employé; d'y diriger ensuite un courant de sulfide hydrique à deux reprises, chaque fois jusqu'à ce qu'il abandonne le vase fermé au repos à une température modérée afin de permettre aux sulfures de plomb, d'arsenic et d'aluminium de se déposer.

Introduire alors l'acide sulfurique éclairci dans une cornue de verre sphérique (la moins haute possible), à laquelle on adapte un ballon tubulé, dont la tubulure tournée vers le bas entre dans le goulot d'un flacon de verre, et chauffer circulairement la cornue en laissant reposer son fond sur un bain de sable froid; ce qui se fait très bien au moyen d'une double grille concentrique, et en posant du coke froid dans l'espace annulaire, puis des charbonnets dessus : le feu se propageant lentement de haut en bas, il n'y a qu'une mince couche d'acide qui distille et cela aussi facilement que si c'était de l'eau.

Un dôme ou une calotte de tôle maintient suffisamment chaude la partie supérieure de la cornue pour empêcher les stries blanches de l'acide sulfurique de retomber sans cesse dans la cornue sans passer à la distillation.

Par cette disposition de l'appareil, on est dispensé de refroidir

(1) Voir le tome 1<sup>er</sup> du *Journal de pharmacie d'Anvers*, 1845.

le récipient, les vapeurs et les gaz peuvent s'échapper et ne restent pas mêlés à l'acide sulfurique distillé; en outre, on a toute facilité pour changer de récipient à certaines phases de la distillation, surtout après que le quart ou le cinquième de la quantité employée a passé, parce qu'il renfermerait trop d'eau et des vapeurs qu'on doit laisser échapper.

*Préparation de l'acide nitrique.* — Dans une cornue de verre peu haute, non tubulée, on introduit d'abord l'acide sulfurique au moyen d'un entonnoir à longue tige et qu'on retire sans mouiller l'intérieur du col de la cornue; on ajoute alors le nitre concassé, on fait pénétrer le col de la cornue dans celui d'un récipient tubulé, dont la tubulure entre dans le goulot d'un bocal, comme il est dit ci-dessus, et non pas dans un ballon, ainsi que l'indiquent encore tous les ouvrages de chimie. L'acide nitrique est coloré par les gaz nitreux et son refroidissement exige de l'eau froide, ce qui n'est pas par notre disposition.

Sur un nouveau carbonate neutre de magnésie;

par M. R. ENGEL.

On trouve dans la nature un carbonate neutre de magnésie  $\text{CO}^3\text{Mg}$ , ne renfermant que des traces d'eau. Sénarmont a obtenu artificiellement un carbonate neutre de magnésie cristallisé et anhydre, en chauffant à  $150-160^\circ$  une solution de bicarbonate de magnésie dans des vases fermés par des tampons de plâtre, de manière à ne permettre qu'un départ extrêmement lent de l'acide carbonique en excès.

Le carbonate naturel et le carbonate artificiellement obtenu par Sénarmont se ressemblent par leurs propriétés :

1° Tous deux, maintenus sous l'eau à l'état de poudre impalpable, ne s'hydratent pas. Ils sont à peine attaquables à froid par les acides affaiblis.

2° Tous deux, lorsqu'on les chauffe avec de l'eau, ne perdent que des traces seulement d'acide carbonique. Les carbonates hydratés connus  $\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$  perdent au contraire tous de l'acide carbonique, lorsqu'on les chauffe en présence de l'eau et se transforment en hydrocarbonates de magnésie. Lorsqu'on les chauffe à sec, une partie seulement de leur eau s'élimine à  $100-110^\circ$  et si on élève la température, il s'échappe de l'acide carbonique en même temps que de l'eau. Il est donc impossible d'obtenir le carbonate neutre anhydre en partant des carbonates de magnésie hydratés.

J'ai pourtant obtenu un carbonate de magnésie anhydre est absolument différent du carbonate naturel et de cel Sénarmont. En effet :

1° Maintenu on présence de l'eau, il s'hydrate en dégage la chaleur et se transforme, en moins de deux heures, en bonate de magnésie à 5 molécules d'eau de cristallisation température est inférieure à 16°, et en carbonate à 3 mol d'eau lorsque la température est supérieure à 16°.

Il fixe même l'humidité de l'air. Si l'on fait avec ce cart et de l'eau une bouillie claire, le tout ne tarde pas à se pr en masse et l'on peut retourner le vase dans lequel s'e l'expérience.

2° Ce carbonate neutre ne subsistant pas on présence de sans s'hydrater, on conçoit qu'il perd facilement de l'acid bonique sous l'influence de l'eau et de la chaleur, comme le bonates hydratés.

On obtient le carbonate de magnésie dont je viens de d les propriétés caractéristiques, en partant du sesquicart double de magnésie et de potasse,  $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{KH} + 4\text{H}^2\text{O}$

Lorsqu'on chauffe fortement ce sel, il fond (H. Sainte-Deville) et la masse fondue est une combinaison des carb neutres de magnésie et de potasse. Si, au contraire, on le cl avec précaution entre 70° et 150° ou même 200°, en élevant peu la température, la masse ne fond pas; ce sel double son eau de cristallisation et la moitié de l'acide carboniq bicarbonate de potasse comme le montrent les analyses vantes :

|                           | Poids du sel double. | Perte de poids. | Perte %. | Perte théor<br>( $4\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{CO}_3$ ) |
|---------------------------|----------------------|-----------------|----------|------------------------------------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> . . . . . | 1.235                | 0.452           | 36.59    | 36.5                                                             |
| 2 <sup>de</sup> . . . . . | 2.119                | 0.7867          | 36.60    |                                                                  |
| 3 <sup>de</sup> . . . . . | 3.339                | 1.212           | 36.19    |                                                                  |

Si l'on examine, au microscope, les cristaux ainsi décom on constate qu'ils ont gardé leur forme primitive. Ils sont parents, comme avant leur décomposition. Le carbonate d tasse ne s'est pas combiné avec le carbonate de magnésie lavant, en effet, le produit avec de l'eau, le carbonate de p se dissout et il reste du carbonate de magnésie ayant tou gardé la forme des cristaux du sel double. C'est ce cart neutre qui s'hydrate avec la plus grande facilité. Il ne r qu'environ 1 à 2 0/0 et souvent des traces seulement de c

**nate de potasse.** Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que les carbonates hydratés. Aussi sa solution dépose-t-elle, après quelque temps, des cristaux de carbonate hydraté. L'alcalinité du liquide s'abaisse alors et finit par devenir égale à celle qui résulte de la dissolution dans l'eau du carbonate hydraté.

Lorsqu'on chauffe le sel double dans les mêmes conditions de température, mais au sein d'une atmosphère humide, ou bien en grande masse, bref lorsqu'on maintient le carbonate de magnésie anhydre et le carbonate de potasse, résultant de la décomposition du sel double, en présence de vapeur d'eau, ces sels fixent de l'eau et alors la combinaison entre les deux carbonates a lieu, sans qu'il y ait toutefois fusion de la masse. Dans ce cas, les cristaux, examinés au microscope, ont encore gardé leur forme primitive, mais ne sont plus transparents et paraissent noirs. L'eau les décompose; mais la décomposition est limitée et l'on ne peut plus isoler de la combinaison le carbonate anhydre. Au fur et à mesure que le sel double se décompose par l'addition d'eau, le carbonate hydraté prend naissance. Il en est de même lorsqu'on décompose par l'eau le sesquicarbonate de magnésie et de potasse.

L'existence d'un carbonate de magnésie plus soluble que les carbonates hydratés que l'on connaissait jusqu'à présent, donne l'explication de plusieurs faits de l'histoire des sels de magnésie.

**Action du bicarbonate de potasse sur le carbonate neutre et le bicarbonate de magnésie; par M. R. ENGEL.**

J'ai étudié l'action du bicarbonate de potasse sur le carbonate neutre et sur le bicarbonate de magnésie. Le produit de la réaction est le sesquicarbonate double de magnésie et de potasse déjà obtenu autrefois par Berzélius et plus tard par H. Sainte-Claire Deville, en traitant une solution de chlorure de magnésium par un excès de bicarbonate de potasse.

Le carbonate et le bicarbonate de potasse se combinent directement dans certaines conditions avec le carbonate de magnésie à 3 molécules d'eau. Ce sont les conditions de combinaison de ces carbonates qui font l'objet de ce travail, dont je ne donne ici que les conclusions.

**A. Action du bicarbonate de potasse sur le carbonate neutre de magnésie.**

1° La richesse de la solution du bicarbonate étant la même,

la vitesse de la combinaison décroît lorsque la température s'élève ;

2° La température restant la même, la vitesse croît avec la richesse initiale de la solution de bicarbonate de potasse ;

3° La combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse est limitée ;

4° Cette limite mesurée par la quantité de bicarbonate restée en solution dans l'unité de volume après la réaction, croît avec la température ;

5° Les variations de cette limite avec la température sont données par la formule d'interpolation :  $y = m + nx + px^2$ , dans laquelle  $y$  est le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal nécessaire pour neutraliser la somme des carbonates restant en solution,  $x$  la température,  $m$ ,  $n$  et  $p$  des coefficients déterminés par l'expérience et qui sont :  $m = 2,5236$ ,  $n = 0,0051$ ,  $p = 0,003106$  ;

6° Le tableau suivant permet de comparer les résultats de l'expérience et ceux du calcul à l'aide de la formule ci-dessus :

| Température. | Limite   |           |
|--------------|----------|-----------|
|              | Trouvée. | Calculée. |
| 6°.75        | 2.7      | 2.6999    |
| 14°          | 3.25     | 3.21      |
| 15°          | 3.35     | 3.36      |
| 30°          | 5.45     | 5.474     |
| 40°          | 7.7      | 7.7       |

7° L'eau décompose le sel double une fois formé en carbonate de magnésie trihydraté et en bicarbonate de potasse.

La limite de décomposition est toujours inférieure à la limite de combinaison et d'une quantité sensiblement la même aux diverses températures et égale à 0<sup>cc</sup>,5.

*B: Action du bicarbonate de potasse sur le bicarbonate de magnésie.*

1° Le bicarbonate de potasse déplace l'acide carbonique d'une solution de bicarbonate de magnésie jusqu'à une limite qui varie avec la température, avec la pression de l'atmosphère d'acide carbonique au sein de laquelle la réaction a lieu, et avec la quantité de bicarbonate de potasse réagissant ;

2° Lorsqu'on traite une molécule de carbonate de magnésie en solution dans l'acide carbonique, par une molécule de bicarbonate de potasse, de manière que la somme des carbonates

solution dans 10 centimètres cubes de liquide exige plus de 6<sup>es</sup>,25 d'acide sulfurique titré normal pour la neutralisation, il se dégage de l'acide carbonique, il se forme du sesquicarbonate de potasse et de magnésie qui se précipite, jusqu'à ce que cette limite de 6,25 soit atteinte ;.

3° Si, dans la réaction précédente, on empêche l'acide carbonique de s'éliminer, on voit la pression monter à 2 atmosphères, 3 atmosphères, 4 atmosphères suivant la richesse primitive des solutions et, l'équilibre une fois établi, le titre alcalimétrique du liquide filtré possède les valeurs suivantes :

|           |        |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| Temp. 16° | 1 atm. | 2 atm. | 4 atm. | 6 atm. |
|           | 6.25   | 7.1    | 7.95   | 8.3    |

4° La décomposition du sel double tout formé, en suspension dans l'eau, augmente également à une température donnée avec la pression de l'acide carbonique.

La limite de la décomposition se confond à la même température et à la même pression avec la limite de combinaison donnée ci-dessus.

5° Lorsqu'on augmente la proportion de l'un des bicarbonates, on voit, l'équilibre étant établi, la quantité de l'autre diminuer. Les valeurs de cette diminution sont données (pression de  $\text{CO}^2 = 760$ . T. 16°) par la formule  $y = \sqrt{2x-x}$  dans laquelle  $x$  est le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal nécessaire pour neutraliser le bicarbonate de potasse et par suite le nombre de molécules de ce sel en solution,  $y$  la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le carbonate de magnésie  $\text{CO}^2\text{Mg}$  ( $y$  représente donc des  $\frac{1}{2}$  molécules de carbonate de magnésie et  $\alpha$  une constante = 6,25).

Le tableau suivant contient les résultats de l'analyse et ceux du calcul.

|   | $\text{CO}^2\text{HK}$ | $\text{CO}^2\text{Mg}$ |         |
|---|------------------------|------------------------|---------|
|   |                        | Trouvé                 | Calculé |
| 1 | 1.53                   | 5.12                   | 5.13    |
| 2 | 2.11                   | 4.26                   | 4.20    |
| 3 | 2.775                  | 3.25                   | 3.33    |
| 4 | 3.6                    | 2.4                    | 2.5     |
| 5 | 4.63                   | 1.77                   | 1.75    |
| 6 | 5.85                   | 1.2                    | 1.15    |
| 7 | 6.35                   | 1.00                   | 0.97    |

La somme des carbonates qui peuvent rester en solution



atteint un minimum  $\approx 6$  quand il faut autant d'acide sulfurique pour neutraliser le carbonate de magnésie qu'il en faut pour traliser le bicarbonate de potasse.

**Industrie de la magnésie :** par M. Th. SCHLÖESING.

Dans l'une des notes sur l'industrie de la magnésie, que présentées à l'Académie en 1881 (1), j'ai dit comment on extrait à peu de frais cette substance de l'eau de mer : précipite par la chaux ; on laisse reposer pendant vingt-quatre heures, après lesquelles les 9/10 de l'eau de mer sont évaporés par décantation ; le dépôt est étendu dans des bassins à forage, où il abandonne l'excès d'eau, se ressuie et se dessèche. On obtient finalement de l'hydrate de magnésie sous forme de croûtes dures de plusieurs centimètres d'épaisseur, fendillée par le retrait que produit la dessiccation. Cet hydrate contient une proportion de sel marin variable, qui peut s'élever à 80/0 ; il en est complètement dépouillé, malgré sa compacité, quand on le fait tremper pendant deux ou trois jours dans de l'eau douce renouvelée. Ce lavage ne le ramollit pas.

Il serait très désirable que la magnésie ainsi obtenue devînt une matière première d'une fabrication de produits réfractaires : en effet, des briques possédant l'infusibilité de la magnésie, et à un prix modéré, trouveraient des usages multipliés, surtout en métallurgie. On m'excusera donc, en raison de l'intérêt du sujet, j'entre dans quelques développements sur les moyens de réaliser une telle fabrication.

Calcinée au rouge, la magnésie marine se déshydrate et perd sa cohésion ; au blanc, elle subit un retrait considérable. Si l'on pèse successivement une mesure pleine de magnésie calcinée au rouge, puis de magnésie calcinée au blanc, on trouve des poids qui sont dans le rapport de 1 à 2,25. Le retrait s'effectue en un temps très court ; ainsi un morceau d'hydrate remplissant un petit creuset de platine que l'on porte au blanc en deux minutes à l'aide d'un chalumeau à gaz, prend un retrait définitif que même un chauffage prolongé ne modifie pas.

Il est bien évident, d'après cela, qu'avant d'être livrée au commerce sous la forme de briques, la magnésie doit avoir éprouvé tout son retrait par l'action d'une température très élevée, et qu'une brique ne doit plus varier dans ses dimensions du moment qu'elle est entrée dans une construction.

(1) Voir aussi le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, septembre 1881, p.

On pourrait avoir l'idée d'agglomérer en la forme voulue de la magnésie déshydratée au préalable par la chaleur rouge, et de porter ensuite progressivement au blanc les objets façonnés. Mais ceux-ci subiraient infailliblement par le retrait des déformations qui les rendraient inacceptables. Il faut commencer par calciner la matière au blanc ; on la façonnera ensuite.

Mais, en se contractant, la magnésie prend une extrême dureté, et le broyage en fait un sable qu'il est impossible d'agglomérer sans le secours de quelque matière capable d'en lier les éléments. Ce sable jouera dans la brique le rôle des matières que les potiers appellent *dégraissantes* ; il faudra y joindre un corps jouissant, dans une certaine mesure, des propriétés de l'argile.

Ce corps n'est autre que la magnésie elle-même, celle qu'on obtient en chauffant l'hydrate jusqu'au rouge. Elle possède, en effet, la propriété de s'agglomérer par la pression et, par conséquent, d'agglomérer un sable avec lequel elle aura été intimement mélangée. D'ailleurs, elle prend une cohésion considérable au grand feu. Voilà bien les propriétés essentielles qui font de l'argile l'élément indispensable des produits céramiques.

Si donc on fait un mélange de sable magnésien et de cette magnésie, et qu'on le soumette à une pression suffisante dans un moule en fonte, on obtiendra un corps ayant une forme voulue, avec une cohésion déjà assez grande ; des briques ainsi moulées pourront être maniées et empilées dans un four sans le moindre danger d'écrasement ; elles y seront portées à la chaleur blanche ; dès lors, la magnésie qui cimente les éléments sableux prendra toute sa cohésion, et les briques acquerront toute la solidité qu'elles devront posséder, en tant que matériaux de construction.

Le rapport entre les poids des deux sortes de magnésie peut varier beaucoup ; j'ai obtenu de très bons résultats en mêlant 4 parties, en poids, de sable avec 1 partie de magnésie cuite au rouge, ou, ce qui revient à peu près au même, 2 volumes de l'un avec 1 volume de l'autre. Une pression, que j'évalue à 10,000 kilogrammes par décimètre carré, suffit amplement pour donner à la brique crue le degré voulu de cohésion. Avec les proportions que j'indique, le retrait au grand feu est presque nul. La chaleur peut d'ailleurs être appliquée très brutalement ; ainsi, plusieurs fois j'ai cuit une brique dans un petit four avec le chalumeau à gaz, en dardant la flamme sur l'une des faces, sans le moindre

dommage. Après la cuisson, les briques restent très poreuses, ce qui est une condition de bonne tenue dans des constructions sujettes à des variations extrêmes de température.

H. Sainte-Claire Deville a montré que la magnésie anhydre est une substance éminemment hydraulique : on pourrait être tenté de profiter de cette propriété pour obtenir des briques crues solides, sans avoir recours à une pression énergique. En effet, si l'on humecte à raison de 12 à 14 0/0 d'eau le mélange de sable magnésien et de magnésie, et qu'on le tasse dans un moule, on obtient au bout de vingt-quatre heures une brique d'une extrême dureté. Mais des briques ainsi confectionnées subiraient bien des avaries dans le four où on les aurait empilées au moment où l'hydrate qui les cimentait à froid serait converti par la chaleur en magnésie anhydre. Il faut donc s'en tenir à des matières sèches, dont la chaleur ne modifiera pas la composition chimique, quitte à employer une pression suffisante pour agglomérer.

Il me reste à dire comment l'hydrate de magnésie marine peut être économiquement calciné à la température du blanc.

Quand une matière, comme la magnésie, ne craint ni le contact direct des flammes, ni les déformations produites par l'enfouissement, le meilleur appareil de calcination est le four coulant : c'est le plus économique sous le triple rapport de la construction, de la main-d'œuvre, de l'emploi de la chaleur. Dans le présent, toutes les surfaces exposées à une haute température au contact de la magnésie devront être en matériaux infusibles incapables de se combiner avec cette base : des briques magnésiennes rempliront fort bien cette condition. Il ne faudra pas mêler à la matière à calciner un combustible solide, dont les cendres altéreraient la qualité des produits; ce combustible sera donc brûlé à part, dans les allandiers; mais il sera préférable d'employer un combustible gazeux projeté avec de l'air par des chalumeaux, ou un combustible liquide comme le pétrole.

Pour mon instruction, j'ai construit un four coulant de dimensions très exiguës, destiné à la calcination de la magnésie. Il a 0<sup>m</sup>,60 de haut, et une section carrée de 0<sup>m</sup>,09 de côté. L'intérieur est habillé d'une chemise en briques magnésiennes. Au milieu de la hauteur, dans l'une des parois, j'ai pratiqué une chambre qui se présente dans le four comme un soupirail dans une cheminée : c'est par là que pénètrent d'abord l'air et le gaz lancés par

monneau. Le produit calciné s'extrait par deux portes, placées à face l'une de l'autre, au bas de la construction:

Le fonctionnement de cet appareil rudimentaire m'a causé quelque surprise et beaucoup de satisfaction. La région de la couleur blanche y occupe l'espace qui fait face à la chambre et s'étend à 0<sup>m</sup>,06 ou 0<sup>m</sup>,07 au-dessus. A partir de cette région, la magnésie occupe dans le four une hauteur de 0<sup>m</sup>,15 seulement, mais pourtant la température des gaz se maintient à leur sortie entre 100 et 150°. Il suffit donc d'une bien faible épaisseur de magnésie, au-dessus de la région du blanc, pour déterminer une forte chute de température et produire une utilisation presque parfaite de la chaleur. Ce résultat est dû sans doute à la forte proportion d'eau contenue dans l'hydrate; il y en a d'abord 9 parties pour 20,5 de magnésie réelle, à l'état de combinaison; il y a en outre 15 0/0 d'eau d'humectation, ce qui fait en tout 40 d'eau pour 60 de substance sèche. On peut presque dire que la couche supérieure de magnésie est là comme de l'eau jetée sur une flamme.

Malgré son exiguïté, mon four me donne en dix heures 50 kilogrammes de magnésie cuite au blanc, d'où il résulte qu'un four ayant une section carrée de 0<sup>m</sup>,40 de côté produirait 2 1/2 tonnes en vingt-quatre heures; et ce serait encore, industriellement, un petit four que tout ingénieur versé en ce genre de construction aurait établi sans difficulté.

Il suffirait de donner à l'air lancé dans le four, en sus de la pression barométrique, un petit excès de pression, mesuré par 0<sup>m</sup>,15 à 0<sup>m</sup>,20 d'eau; on serait certain de vaincre la résistance opposée à la circulation des gaz par la matière entassée dans le four. Au reste, pour diminuer cette résistance, on aura soin de cribler l'hydrate avant de l'introduire dans le four. On en éliminera ainsi la poudre et les petits fragments qui iront alimenter un four à sole chargé de préparer la magnésie calcinée au rouge.

Il sera essentiel de débarrasser l'hydrate du sel marin qu'il contient, avant de le calciner; sinon, le premier effet de la chaleur serait de l'émettre en une multitude de petits fragments qui rendraient presque impossible le mouvement des gaz. Cet inconvénient ne sera plus à redouter quand l'hydrate aura été bien lavé à l'eau douce.

Sur le jus de framboise, par M. A. PABST.

Le jus de framboises que nous avons examiné, a été préparé

au laboratoire avec des framboises fraîches soigneusement épluchées, et débarrassé par coagulation des matières pectiques l'analyse du jus obtenu a donné, par litre :

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| Extrait à 100° caramélisé . . . . . | 99 gr,5 |
| Cendres . . . . .                   | 3 gr,90 |

Ces cendres sont alcalines; cette alcalinité a été déterminée par liqueur titrée et trouvée égale à 2<sup>gr</sup>,55 de carbonate de potasse.

Les cendres renferment peu de chlorures et notablement des phosphates.

L'acidité correspond à 13<sup>gr</sup>,7 par litre d'acide sulfurique hydraté. Elle est due à l'acide malique et surtout à l'acide citrique.

Pour doser les sucres, nous avons traité 25 centimètres cubes de jus frais par 225 centimètres cubes d'alcool à 40°; après deux jours de repos, nous avons filtré; 10 centimètres cubes de ce liquide ont été évaporés dans le vide, et l'extrait obtenu correspond à 107 grammes par litre de jus; le précipité, peu abondant, est composé de gomme végétale et de matières protéiques. 100 centimètres cubes de liqueur alcoolique ont été évaporés dans le vide et le résidu dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et décoloré par le noir animal déviait la lumière polarisée de — 14°; l'usage à la liqueur de Fehling a donné 71<sup>gr</sup>,4 de sucre par litre. L'interversion n'a pas changé ce chiffre: le mélange est composé seulement de lévulose et de glucose, dans les proportions de 46 grammes environ de lévulose et 25 grammes de glucose.

La matière colorante de la framboise a été préparée par le procédé Glénard, qui consiste à précipiter le jus par des fractions successives de sous-acétate de plomb, tant que le précipité est coloré; puis on filtre et on ajoute un petit excès de sous-acétate de plomb. Le nouveau précipité est séché dans le vide, broyé avec du sucre, lavé, et introduit dans un tube effilé, sur un tampon de ouate. On verse dessus de l'éther saturé de gaz chlorhydrique, jusqu'à ce que tout le précipité soit rouge, puis de l'éther pur tant qu'il passe acide: enfin on déplace l'éther par un courant d'acide carbonique et on épuise le précipité par l'alcool absolu qui dissout la matière colorante. L'alcool est évaporé dans le vide et le résidu repris par l'eau qui dissout la couleur rouge et laisse une proportion de matière brune, provenant sans doute du style. La couleur persiste sur le fruit, soluble dans l'alcool sans offrir de caractères spectraux particuliers, et qui donne la réaction du caramel.

la paraldéhyde (bien que le produit n'ait pas un moment vu le feu). La couleur rouge est donc soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. L'alcool amylique enlève à la solution aqueuse un produit qui paraît plus jaune, et qui passe dans l'ammoniaque en la colorant en rouge cerise, tandis que la solution aqueuse restante devient violette par le même réactif. Cette réaction semblerait indiquer que la framboise renferme deux principes colorants rouges ; les réactions que nous allons indiquer se rapportent à la solution aqueuse du mélange, obtenue comme nous l'avons dit plus haut. Les acides concentrés jaunissent un peu le ton rouge, qui se rétablit par dilution dans l'eau.

La couleur rouge vire très facilement au violet, puis au bleu, par les carbonates alcalins et alcalino-terreux, la chaux et l'ammoniaque, un excès de potasse la fait passer au vert franc. Toutes ces solutions brunissent à l'air. L'alcool amylique n'en dissout rien.

La tache est bleue sur le bâton de craie albuminée, avec ou sans réactifs, sauf avec la craie mordancée à l'émétique, qui donne une tache violette. Après un mois, il ne reste de visible que les taches sur craie albuminée (bleu verdâtre), sur craie à l'émétique (violet franc), au sulfate de zinc (gris foncé verdâtre) et au sulfate de cuivre (gris-orange sale).

La solution aqueuse offre les réactions suivantes :

Aluminate de potasse, lilas foncé ;  
Sulfate de cuivre.... rien ;  
Acétate d'alumine... beau violet ;  
Borax..... vineux sale ;  
Sels ferriques..... beau violet ;  
Acétate de plomb... précipité bleu verdâtre, liquide décoloré ;  
Nitrate mercurieux.. précipité pervenche, liquide décoloré ;  
Nitrate mercurique.. louche gris-violacé.

Les agents oxydants, bioxyde de baryum en liqueur acide, eau oxygénée, jaunissent et détruisent la couleur : il en est de même de l'hypochlorite de soude qui, par son alcalinité, la fait passer au bleu, puis au vert, enfin au jaune en la détruisant. L'acide sulfureux décolore assez vite la solution jusqu'à un certain point ; ensuite elle reste rose.

Le spectre d'absorption du jus de framboise a été étudié par Vogel. En liqueur diluée, on observe une bande qui s'étend de D  $\frac{3}{4}$  E à b ; si la concentration augmente, la bande s'étend vers F ; et en liqueur concentrée, on observe une bande obscure

de D 1 2 E à F 1/3 G, se dégradant l'ég puis une partie estompée de F 1/3 G à sivement vers l'extrémité violette du sp on observe une ombre dégradée, depuis une obscurité progressivement croiss violet, qui est tout à fait obscur. Ces c ment tranchés pour permettre de reco couleur de la framboise, et de la sépa colorantes avec lesquelles elle pourrait é

## ANALYSE DES TRAVAUX

### CHIMIE MINÉRALE

#### Sur les combinaisons sulfurées

par M. Gerh. KÜS

L'auteur établit la nomenclature des et oxysulfurés acides du molybdène. Il d  $R^2MoO_2S_2$ ,  $R^2MoOS_3$  par les noms d *molybdates*, envisageant comme *sulfon* qui ne renferment plus d'oxygène et qui  $R^2MoS_4$ . A ces sels correspondent des sulfure métallique. Cette nomenclature ment adoptée par l'auteur. Il fait joind des sels plus complexes qu'il est difficil précis.

*Monosulfomolybdate de sodium*  $MoO_3S$  d'acide molybdique avec  $1\pi,227 CO_3Na$  duire le molybdate  $Mo^3O^{10}Na^3$ . On intro une solution récente de  $NaHS$  chauffée l'alcool à la solution ; celle-ci devient d pose une huile orangée dense. La solut quelques heures le sulfomolybdate se cristallin jaune clair, assez hygroscopiq à l'air. Ce sel se dissout dans l'acide ac verte ; dans l'acide sulfurique, avec une

Les *disulfomolybdates* se dissolvent c

(1) Ce travail a été fait au laboratoire munic

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17 plet de l'auteur est inséré dans *Liebig's Anna* à 57.

une couleur orangée et dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  avec une couleur brune. Le sel de potassium  $\text{MoO}^2\text{S}^2\text{K}^2$  a déjà été décrit et se forme facilement lorsqu'on opère comme pour le monosulfomolybdate de sodium, en partant du molybdate  $\text{Mo}^3\text{O}^{10}\text{K}^2$  qu'on traite par KHS, puis par l'alcool. Il se sépare de la solution limpide (décantée de l'huile précipitée) en belles aiguilles d'un jaune d'or. Comme pour d'autres sulfosels du potassium, on voit que dans des circonstances tout à fait semblables le sel obtenu est d'un autre ordre que celui de sodium.

*Sulfomolybdate  $\text{Mo}^4\text{S}^2\text{O}^7\text{K}^2$ .* — Le dépôt huileux obtenu dans l'opération ci-dessus étant épuisé par l'alcool, privé de ce dernier et soumis à l'action d'un courant d'air lent, abandonne bientôt des cristaux microscopiques jaunes, parfaitement homogènes.

*Persulfomolybdate de potassium primaire.* — Lorsqu'on évapore une solution de bimolybdate de potassium saturée d'hydrogène sulfuré, il se sépare des cristaux prismatiques rouges accompagnés de bisulfure et de trisulfure de molybdène, qu'on ne peut isoler qu'en dissolvant les cristaux dans l'eau. Comme ils ne cristallisent pas de la solution, on a dû déterminer dans celle-ci les rapports K:Mo:S. Les chiffres trouvés correspondent à la formule  $\text{MoS}^3\text{K}$ . Comme la solution de ce sel fournit le tétrasulfure  $\text{MoS}^4$  et l'acide  $\text{MoS}^3\text{H}^2$  par l'addition d'acide acétique, il est évident que la composition de ce sel est  $\text{MoS}^3\text{KH}$ . C'est là le premier exemple d'un sulfosel primaire acide.

*Acide persulfomolybdique.* — La solution du sel précédent fournit par l'addition d'acide acétique un précipité rouge, volumineux et translucide, dont l'eau mère ne renferme pas de trace de  $\text{H}^2\text{S}$ . Ce précipité lavé avec de l'eau bouillie et refroidie à  $0^\circ$ , puis avec de l'alcool et de l'éther anhydre, enfin séché dans le vide, a pour composition  $\text{MoS}^3\text{H}^2$ . Il est alors brun-noir. Chauffé à l'abri de l'air, il perd  $\text{H}^2\text{S}$  à  $140^\circ$ . Chauffé au contact de l'air, il brûle et se convertit en acide molybdique. Il ne se dissout dans le sulfhydrate de potassium qu'à l'aide de la chaleur.

Le sulfure  $\text{K}^2\text{S}$  le dissout à froid en donnant sans doute le sel neutre  $\text{MoS}^3\text{K}^2$ . Celui-ci est encore plus instable que le sel primaire, car sa solution se décompose par l'ébullition avec dépôt de soufre et de trisulfure de molybdène.

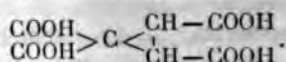
L'acide persulfomolybdique  $\text{MoS}^3\text{H}^2$  est le premier sulfacide minéral dont l'existence se trouve établie expérimentalement.



## CHIMIE ORGANIQUE.

**Action du dibromosuccinate d'éthyle sur le malonate d'éthyle**  
par **M. H. PERKIN J.** (1).

Le dérivé sodé du malonate d'éthyle traité par le dibromosuccinate d'éthyle, fournit un éther triméthylène-tétracarbonique, l'on retire un acide tétracarbonique,



Ce corps chauffé au bain d'huile perd  $\text{CO}_2$  et donne un tricarbonique isomérique avec celui qu'ont préparé Conrad et Zeit par l'action du dibromopropionate d'éthyle sur le malonate d'éthyle sodé (*Bull. chim.*, t. XLIV, p. 151). G. L.

**Sur l'amido-acétophénone et ses analogues ;** par **M. P. KLING**

L'auteur étudie les procédés qui permettent d'introduire radicaux d'acides gras dans le noyau des bases aromatiques chauffant pendant longtemps au réfrigérant ascendant un mélange d'aniline, d'anhydride acétique et de chlorure de zinc, on obtient un composé fondant à  $105^\circ$ , identique à la para-amido-acétophénone de Drewsen.

L'orthotoluidine donne un produit analogue, fusible à  $105^\circ$ , le paratoluidine semble plus difficilement attaquant. G. L.

**Sur quelques dérivés de l'orthoxyène ;** par **M. G. LESER**

**Sulfure d'orthoxyène**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{S}$ . — On chauffe au réfrigérant ascendant le dibromure d'orthoxyène avec un excès de sulfure de potassium jusqu'à ce que l'odeur du dibromure ait disparu. On distille dans un courant de vapeur d'eau et l'on recueille l'huile qui surnage avec de l'éther. Le sulfure ainsi obtenu fond vers  $0^\circ$  ; il se décompose rapidement à l'air, plus rapidement encore lorsqu'on le dessèche sur l'acide sulfurique.

L'éther diéthylique du glycol phtalique s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur le dibromure. Ce corps bout à  $247^\circ$  sous la pression de 720 mm. L'aniline réagit à froid sur le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1652.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1613.(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1824.

saure d'orthoxyène pour donner une diamine cristallisant en feuillets incolores fusibles à 172°.

Le di-iodure s'obtient en chauffant le glycol phtalique avec un excès d'acide iodhydrique. Il cristallise en superbes prismes jaunes fusibles à 109-110°.

Sur les acides bromo et oxyxyliques ; par M. E. GUNTER (1).

L'acide *monobromoxylique* qu'on obtient par l'action du brome sur l'acide xylique, n'est autre chose que l'acide *monobromopseudocuminique* de Süssenguth (2). En fondant légèrement cet acide avec de la potasse caustique, on obtient trois oxacides : le premier, dont des traces seulement distillent avec la vapeur d'eau, fond à 170°,5 et bleuit le chlorure ferrique; le deuxième, distille avec la vapeur d'eau, fond à 144° et n'agit pas sur le chlorure; le troisième, moins abondant, cristallise de la solution aqueuse, fond à 153° et n'agit pas sur le chlorure.

G. L.

Préparation des éthers para-et orthonitrophényliques, de l' $\alpha$ -nitrophénol et de l'acide picrique ; par MM. C. WILLGERODT et E. HUETLIN (3).

Ces éthers s'obtiennent par l'action d'une solution alcoolique d' $\alpha$ -dinitrochlorobenzol ou de chlorure de trinitrophénol sur le para et l'orthonitrophénate de potassium.

Les éthers de l' $\alpha$ -dinitrophénol ne s'obtiennent qu'en chauffant les mélanges en tube scellé vers 160°, tandis que ceux de l'acide picrique se font en chauffant simplement au réfrigérant ascendant.

L'éther  $\alpha$ -dinitrophénylparanitrophénylique fond à 114° et cristallise en tables irrégulières à six pans; il est soluble dans l'acide acétique glacial, le chloroforme et l'acétone.

L'éther  $\alpha$ -dinitrophénylorthonitrophénylique fond à 119° et cristallise en petites aiguilles. Soluble dans les mêmes véhicules.

L'éther trinitroparanitrophénylique fond à 153°.

L'éther trinitro-orthonitrophénylique fond à 172-173° et cristallise en aiguilles presque incolores.

G. L.

Sur l'action de l'eau régale à base de brome sur les composés organiques ; par MM. BRUNNER et KRAEMER (4).

Les auteurs ont étudié l'action d'un mélange d'acides nitrique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1608.

(2) *Bull.*, t. 39, p. 659.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1764.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1872.

et bromhydrique sur quelques substances organiques, au point de vue de la formation de matières colorantes; l'aniline, la di-*thyl*aniline, la diphenylamine, le phénol, l'hydroquinone, la *p*-catéchine et l' $\alpha$ -naphтол n'ont pas donné de produits colorés; revanche on a pu en obtenir avec la résorcine et l'orcine.

*Dérives de la résorcine.* — On chauffe au bain-marie 4 grammes de résorcine en dissolution dans une petite quantité d'30 centimètres cubes de  $\text{HBr}$  ( $D = 1.49$ ), et 10 centimètres cubes de  $\text{HAzO}_3$  ( $D = 1.39$ ). Lorsque la masse est devenue d'un beau violet on filtre, on lave et on purifie le résidu en le reprenant avec l'alcool. On évapore l'alcool et on obtient une masse caillonnée, soluble en rouge dans l'alcool. L'addition d'alcali fait naître une coloration bleue; le produit obtenu paraît avoir pour formule



*Dérivé de l'orcine.* — Préparé d'une manière analogue, il constitue une matière colorante soluble dans l'alcool en jaunissant au rouge sous l'influence des alcalis. G. DE L.

#### Sur les matières colorantes des phénols;

par M. CH. KRAEMER (1).

*Diméthyl-azorésorufine*  $\text{C}^{21}\text{H}^{14}(\text{CH}_3)^2\text{Az}^2\text{O}^7$ . — On chauffe graduellement jusque vers  $185^\circ$ , 11 grammes résorcine, 7 grammes *p*-nitro-toluène et 150 grammes d'acide sulfurique concentré; on isole le corps formé tout comme l'azorésorufine (voy. Mémoires précédents). On obtient des aiguilles d'un rouge foncé, solubles en rouge pourpre dans les alcalis; les dissolutions présentent une belle fluorescence rouge feu. Il se forme en même temps l'acide *p*-amidophénol-sulfonique.

*Matières colorantes du phénol.* — On dissout 5 grammes phénol dans 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et on agit en refroidissant 20 centimètres cubes de réactif de Liebermann (sulfate de nitrosyle). On a soin de ne pas dépasser  $50^\circ$ . Lorsque le liquide est devenu bleu, on verse dans l'eau; on filtre le précipité rouge brun qui prend naissance et on dessèche. On épuise par l'éther, on traite par le carbonate de baryte pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique et on distille l'éther. Le résidu est rouge amorphe; il se dissout en bleu dans l'acide et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1875.

concentré et dans les alcalis. La formule de ce corps est  $C^{15}H^{15}AzO^3$ . D'après l'auteur, sa constitution peut être exprimée par le schéma suivant :



La partie insoluble dans l'éther est reprise par l'alcool et agitée avec du carbonate de baryte; par évaporation du dissolvant, on obtient une masse noirâtre, soluble en vert dans l'acide sulfurique concentré, en brun dans les alcalis. Ce corps doit être envisagé comme un produit d'oxydation du précédent, car il prend exclusivement naissance lorsqu'on laisse reposer le produit brut de la réaction au lieu de le verser immédiatement dans l'eau. La formule du corps oxydé est  $C^{16}H^{17}AzO^5$ .

*Matières colorantes dérivées de l'orcine.* — On dissout 10 grammes d'orcine dans 10 grammes d'acide sulfurique et on ajoute peu à peu à cette dissolution 40 grammes de sulfate de nitrosyle. La liqueur, qui prend une coloration d'un rouge pourpre, est versée dans une grande quantité d'eau; on sature par le carbonate de soude, on filtre, on évapore et on épuise par l'alcool. Une partie du corps se dissout en donnant une liqueur d'une fluorescence d'un rouge feu. La partie insoluble dans l'alcool est traitée par l'eau, précipitée par l'acide chlorhydrique et le précipité lavé est repris par l'alcool. En évaporant le dissolvant, on obtient une masse à éclat cantharidé, soluble en violet dans les alcalis et ayant pour formule  $C^{21}H^{21}AzO^7$ . Les solutions ne sont pas fluorescentes.

*Mononitroso-orcine.* — On dissout 12 grammes d'orcine dans 4 grammes de soude caustique et une petite quantité d'eau. L'on additionne le liquide sirupeux de 12 grammes de nitrite d'amylo. On chauffe légèrement au bain-marie, on dissout dans l'eau et on précipite le liquide filtré par l'acide sulfurique étendu. Le corps est purifié par cristallisation dans l'alcool aqueux. La nitroso-orcine forme de petits prismes d'un rouge foncé, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acétone. Chauffée au bain-marie avec de l'orcine et de l'acide sulfurique concentré, elle fournit une matière ayant pour formule  $C^{14}H^{14}AzO^3$  identique au produit obtenu autrefois par Weselsky, en traitant une dissolution éthérée d'orcine par l'acide nitrique nitrosé.

Sur l'action des hydracides sur l'essence de semences  
par MM. HELL et RITTER (1).

*Action de l'acide chlorhydrique.* — Le gaz acide chlorhydrique se combine à froid à l'essence.

Les cristaux obtenus fondent à 30-35° et se décomposent à l'air avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'eau bouillante les scinde rapidement en leurs composants : leur formule est  $C^{10}H^{10}O + HCl$ .

On fait agir l'acide chlorhydrique à 40-50°, il se sépare l'eau ; la couche qui surnage se solidifie par le refroidissement on l'exprime dans du papier à filtre et on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Ce produit cristallise en lamelles soyeuses, fusibles à 50° sa composition est celle d'un *dihydrochlorure de cynène*



Ce corps est décomposé par l'alcool bouillant ; il est doué d'une odeur camphrée et se volatilise à la température ordinaire. Soumis à la distillation, il se scinde en cynène et en acide chlorhydrique.

G. DE L.

Sur l' $\alpha$ -et la  $\beta$ -méthyl-naphtaline ; par M. K. E. SCHULZE

Les huiles lourdes de goudron, bouillant à 200-300°, contiennent d'après l'auteur, 6 0/0 de méthyl-naphtalines. En éliminant les phénols, la teneur en ces produits arrive à 10 0/0 (4 du dérivé  $\alpha$  et 6 du dérivé  $\beta$ ). On a étudié quelques dérivés de ces hydrocarbures.

*Esobromo- $\alpha$ -méthyl-naphtaline.* — On expose au soleil 1 molécule de méthyl-naphtaline et 1 molécule de brome en dissolution dans le sulfure de carbone. Au bout de trois heures, le liquide est devenu jaune ; la réaction est achevée. On fait passer un courant d'air à travers le liquide et on chauffe à 100° pour chasser l'acide bromhydrique. Le résidu est purifié par distillation dans le vide partiel.

L'huile obtenue est transformée en composé picrique qui cristallise en aiguilles d'un jaune foncé, fusibles à 105°. L'hydrobromure bromé, isolé par l'ammoniaque, distille à 298° en dégageant de l'acide bromhydrique.

*Esobromo- $\beta$ -méthyl-naphtaline*  $C^{10}H^9Br.CH_3$ . — On la pré-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1975.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1527.

comme le dérivé  $\alpha$ . Elle bout à 296°. Son composé picrique fond à 113°.

**Chlorure de  $\beta$ -naphtyle**  $C^{10}H^7\text{-CH}^2\text{Cl}$ . — On fait passer la quantité calculée de chlore à travers de la  $\beta$ -méthylnaphtaline chauffée à 240-250°. On chasse l'acide chlorhydrique qui a pris naissance par un courant d'air et on rectifie dans le vide. Le liquide distillé se solidifie en partie par le refroidissement. On essore les cristaux à la trompe, on les exprime et on les purifie par cristallisation dans l'alcool. Le produit fond à 47° et bout à 168° sous la pression de 20 millimètres. Distillé à la pression ordinaire, il dégage de l'acide chlorhydrique.

**Bromure de  $\beta$ -naphtyle**  $C^{10}H^7\text{CH}^2\text{Br}$ . — On fait passer un courant de vapeur de brome entraîné par  $\text{CO}^2$  à travers de la  $\beta$ -méthylnaphtaline chauffée à 240°. A 280° il y a carbonisation complète. Le bromure de  $\beta$ -naphtyle cristallise dans l'alcool en lamelles grasses, fusibles à 56°. Il bout à 213° sous la pression de 100 millimètres.

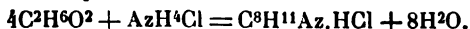
**Aldéhyde  $\beta$ -naphtylique**  $C^{10}H^7\text{.COH}$ . — On l'obtient comme l'aldéhyde benzoïque en partant du chlorure de  $\beta$ -naphtyle. Elle forme des lamelles blanches, fusibles à 59°, identiques avec un corps obtenu par Battershall en distillant un mélange de formiate et de naphthoate de calcium.

La  $\beta$ -méthylnaphtaline ne donne que difficilement de l'acide naphthoïque par oxydation directe. En revanche, le chlorure et le bromure de naphthyle, oxydés à froid par le permanganate de potassium, se transforment quantitativement en acide naphthoïque  $\beta$ .

G. DE B.

Notes diverses ; par M. A. W. HOFMANN (1).

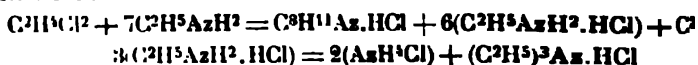
I. *Action du chlorhydrate d'ammonium sur le glycol à une température élevée.* — On chauffe pendant 7-8 heures à 180-190°, 10-12 grammes de glycol avec 4 grammes de chlorhydrate d'ammonium. Le produit de la réaction, séparé des corps résineux par filtration à travers un filtre mouillé, fournit par addition d'une base une huile brune, qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau. On ajoute de la soude caustique au liquide distillé, on décante la couche huileuse et on rectifie. Le corps formé présente toutes les propriétés d'une *collidine*. Il s'est produit d'après l'équation



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1905.

Le rendement n'est que de 15-20 0/0 du rendement théorique.

II. *Action de l'éthyl- et de l'amylamine sur le chlorure de collidène.* — On chauffe en vase clos à 180-200°, 10 grammes chlorure d'éthylidène, 10 grammes d'éthylamine à 33 0/0; par refroidissement il se forme au-dessus de la couche aqueuse couche incolore; constituée par du chlorure d'éthyle; à côté ce corps, il se forme des éthylamines et une collidine, qu'une certaine quantité d'ammoniaque; les réactions qui ont lieu sont les suivantes :



L'amylamine agit d'une manière analogue; on n'a pu toutefois constater la formation de chlorure d'amyle; ce produit paraît se transformer en diamyl- et en triamylamine.

L'acétamide et le chlorure d'éthylidène réagissent en donnant une collidine et du chlorure d'acétyle.

III. *Réaction des bases pyridiques.* — Pour reconnaître les bases pyridiques, on chauffe dans un tube à essais quelques gouttes du corps à examiner avec de l'iodure de méthyle; on ajoute ensuite de la potasse et une petite quantité d'eau de manière à former une pâte épaisse; en chauffant il se dégage une odeur piquante des plus caractéristiques. Les bases quinoléidiques donnent lieu à une réaction analogue; l'odeur est tout autre et ne saurait être confondue avec celle fournie par les bases pyridiques.

IV. *Sur le chloro-phosphure d'azote.* — On prépare la substance en soumettant à la sublimation un mélange de 1 g de  $PCl_5$  avec 2 parties de chlorure d'ammonium sec. Le produit sublimé est purifié par un lavage à l'eau et distillé à l'aide de la vapeur d'eau. Sa formule est  $P^3Az^3Cl^6$ .

L'auteur a étudié l'action de l'aniline et de quelques amines.

On fait digérer pendant quelques heures à 100°, 12 molécules d'aniline avec 1 molécule de chlorure. On ajoute de l'eau qui dissout du chlorhydrate d'aniline, et on reprend le résidu avec l'alcool, qui dissout un corps cristallisé et une substance amorphe qui n'a pas été étudiée. Le corps cristallin purifié par cristallisation dans l'acide acétique, forme de larges aiguilles, fusible à 268° ayant pour formule  $P^3Az^3(AzH.C^6H^5)^6$ .

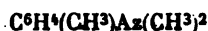
En partant de p.-toluidine, on obtient le composé correspondant, fusible à 243°.

**Sur l'amidotétraméthylbenzine.** — Dans la préparation industrielle de la cumidine solide, on obtient des bases bouillant à la même température plus élevée (240-300°).

Ce mélange, soumis à la distillation fractionnée donne une fraction bouillant à 250-270°. Ce liquide traité par l'acide nitrique fournit un nitrate cristallin qu'on sépare d'un liquide sirupeux par filtration à la trompe. Le nitrate solide, purifié par des cristallisations répétées, est décomposé par la soude caustique. La base obtenue bout à 252-253°; elle est constituée par

l'amidotétraméthylbenzine  $C^6H^4 \begin{matrix} AzH^2 \\ (CH^3)_4 \end{matrix}$ . Elle est liquide, se solidifie à 11° et fond à 14°; sa densité à 24° est 0.978.

**Dérivé diméthylé**  $C^6H(CH^3)_4Az(CH^3)_2$ , obtenu par l'iodure de méthyle et la soude; il constitue un liquide incolore, bouillant à 236-238°. Cet abaissement du point d'ébullition par l'entrée de deux groupes méthyle dans la molécule est digne de note; il se retrouve du reste dans quelques autres corps. Ainsi, par exemple, l'orthotoluidine bout à 198°, son dérivé diméthylé



bout à 183°.

**Carbylemine.** — On chauffe au bain-marie 1 partie de base, 1 partie de chloroforme et 1 partie d'hydrate de potasse. On étend d'eau, on épuise par l'éther et on enlève la base inattaquée par l'acide sulfurique étendu. Le produit est purifié par cristallisation dans l'alcool; il fond à 51°. Chauffé à 240°, il se transforme en nitrile; la réaction est vive, la température s'élève, et à 260°, le nitrile distille sous forme d'un liquide qui se solidifie dans le réfrigérant. Purifiée par des cristallisations répétées dans l'alcool, cette substance fond à 68-69°. Ce corps est doué d'une stabilité remarquable; chauffé à 200° avec de l'acide chlorhydrique, il n'est pas attaqué; à 250° la décomposition est complète; on n'obtient pas l'acide correspondant, mais bien l'hydrocarbure  $C^{10}H^{14}$ .

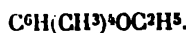
**Sénévol.** — On chauffe à reflux la base et le sulfure de carbone; on obtient un mélange de sénévol et de thio-urée; le premier de ces corps passe avec la vapeur d'eau. Par addition de potasse, on peut obtenir exclusivement le sénévol. Ce corps est solide et fond à 65°. Distillé avec de la soude pulvérisée, il fournit la base à l'état de pureté.

La thio-urée cristallise dans l'alcool en lames fusibles à 278°.



**Phénol**  $C^6H(CH^3)_4OH$ . — S'obtient en diazoïque par l'eau bouillante. Il forme des cristaux blancs à 80-81°. Soumis à la distillation avec l'acide sulfurique et de l'acide sulfurique, il fournit

VI. *Transformation des amines aromatiques en phénols*. — En traitant le dérivé diazoïque de l'orthotolylbenzine par l'alcool bouillant, l'autre isomère bouillant à 236-237°. Cette substance est l'isomère éthylé du phénol correspondant et a



Il se forme en même temps une certaine

La cumidine solide se comporte d'une manière particulière. L'éther obtenu est doué d'une odeur agréable. Chauffé à 200° avec de l'acide chlorhydrique, le phénol  $C^6H^2(CH^3)_3OH$  et en chlorure d'é

Dans la décomposition du corps diazoïque, on ne forme que très peu d'hydrocarbure; on ne voit pas la formation d'un corps solide, fusible à 100°. On peut remplacer l'alcool méthylique ou par d'autres alcools, l'éther correspondant. En général, les résultats obtenus sont inférieurs, l'aniline.

VII. *Transformation des amines primaires en solution alcaline*. — L'octylaniline en dissolution alcaline, fournit le composé correspondant traité par la soude caustique à l'éther nitrile.

La transformation des amines en nitriles, nombre d'atomes de carbone ne peut être que les membres supérieurs de la série; à part cela, le nitrile se décompose en amide pendant. Le produit final est une amid

VIII. *Sur la dinaphtyl-sulfone*. — Les naphthols, on produit des quantités considérables de sulfureux. En saturant par la chaux on obtient, un mélange d' $\alpha$  et de  $\beta$ -dinaphtylsulfone dans la chaux employée en excès.

un courant de vapeur d'eau qui enlève la naphthaline et on purifie la partie non volatile par cristallisation dans l'alcool.

**IX. Acide caféique de la ciguë.** — Si dans la fabrication de la conicine on sature les solutions alcalines par un acide et qu'on épuise par l'éther, on obtient un corps cristallin que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

La substance obtenue cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 213° en se décomposant et qui présentent toutes les propriétés de l'acide caféique  $C^6H^3(CH=CH.CO^2H)(OH)^2$ .

**X. Sur l'acétodiamine.** — Il y a vingt-cinq ans, Strecker, en distillant l'acétamide dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, a obtenu de l'acétodiamine. En 1872, Tawildarow, en répétant les expériences de Strecker, n'a pu obtenir cette substance, quoique plusieurs autres auteurs aient décrit des homologues de l'acétodiamine. L'auteur ne peut que confirmer de tous points les expériences de Strecker. La préparation de l'acétodiamine n'offre aucune difficulté.

G. DE B.

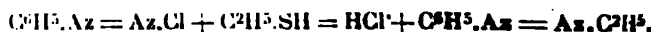
**Recherches sur les mercaptans ; par M. O. STADLER (1).**

**Acide diazobenzolsulfonique et éthylmercaptan.** — Lorsqu'on traite l'acide diazobenzol-sulfonique en suspension dans l'eau par l'éthylmercaptan et la soude, en refroidissant, il se fait un précipité jaune, très instable, qu'on ne peut faire cristalliser ni dans l'eau ni dans l'alcool, car les réactifs le décomposent, même à froid, avec dégagement de gaz. Il convient, pour obtenir immédiatement un produit pur, d'opérer comme il suit. L'acide diazobenzolsulfonique (une molécule), en suspension dans un peu d'eau à 0°, est additionné d'éthylmercaptan (une molécule), puis de soude; on filtre rapidement à la trompe, en recueillant le liquide dans un récipient refroidi à 0°, et l'on voit bientôt se déposer de belles aiguilles jaunes, qui, séchées à 0°, ont pour formule  $C^6H^3Az^2O^3S^2Na$ . Ce corps, auquel l'auteur attribue la constitution  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} Az=Az.S.C^2H^5 \\ SO^3Na \end{smallmatrix}$ , est soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui le décomposent rapidement avec dégagement de gaz; chauffé, il détone assez violemment. Par une ébullition prolongée avec de l'eau, il fournit des lamelles blanches qui constituent le sel sodique de l'acide sulfonique du sulfure d'éthyle et de phényle,  $S \begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ C^6H^4.SO^3Na \end{smallmatrix}$ ; ce dernier se décompose par la distilla-

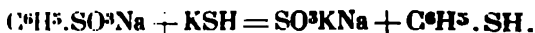
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2075.

tion avec du chlorure d'ammonium en donnant le sulfure d'éthyle et de phényle  $S \begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}$ , bouillant à 204°.

*Chlorure de diazobenzol et éthylmercaptan.* — Ces deux réagissent l'un sur l'autre en présence de l'eau, à 0°, en don un liquide huileux, soluble dans l'éther, qui se décompose explosion quand on le chauffe, en dégageant de l'azote et laissant pour résidu un mélange de bisulfure d'éthyle ( $C^2H^5$  et de sulfure d'éthyle et de phényle  $S \begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}$ . Il est probable le produit initial de la réaction est un composé diazoïque, et a pris naissance d'après l'équation



*Nouveau mode de formation du phénylmercaptan.* — On facilement préparer de petites quantités de phénylmercaptan distillant lentement dans le vide un mélange de phénylsulfide de sodium et de sulphydrate de potassium. L'équation est la suivante :



Les rendements sont environ 40 0/0 de la quantité théorique pourvu que l'on opère sur de faibles quantités à la fois. M

#### Recherches sur le camphre :

par MM. H. GOLDSCHNIDT et R. ZURRER (1).

Le camphoroxime, récemment décrit par Nägeli, fournit l'action du chlorure d'acétyle un anhydride ayant pour formule  $C^{10}H^{15}Az$ . Les auteurs ont constaté que cet anhydride est capable de fixer une molécule d'hydroxylamine, se compose en cela comme les nitriles, qui, ainsi que vient de le démontrer Tiemann, s'unissent directement à l'hydroxylamine pour se transformer en amidoximes. Ce produit d'addition de l'hydroxylamine et de l'anhydride  $C^{10}H^{15}Az$  peut être obtenu aisément par l'action directe des deux corps en solution alcoolique à la température du bain-marie; au bout de quelques jours, on précipite par l'eau puis on redissout dans l'acide chlorhydrique, et on précipite l'ammoniaque; on obtient finalement des lamelles blanches, fondant à 101°, ayant la formule  $C^{10}H^{15}Az^2O$ .

Cette réaction permettait de supposer que le corps  $C^{10}H^{15}Az$  était un nitrile. Pour vérifier cette hypothèse, les auteurs

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2069.

essaye de le saponifier par la potasse alcoolique, et ils ont en effet réussi à le transformer en un acide de formule  $C^{10}H^{16}O^2$ , isomérique avec l'acide camphique de M. de Montgolfier, et auquel ils donnent le nom d'*acide campholénique*. Cet acide est un liquide incolore, bouillant à 254-255°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

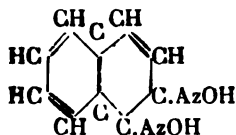
Lorsqu'on chauffe en tubes scellés à 250° le campholénate d'ammonium, il perd les éléments d'une molécule d'eau et se convertit en une amide  $C^{10}H^{17}AzO$ , fusible à 124°, qui est identique avec l'*isocamphoroxime* de Nægeli. Chauffée avec du pentasulfure de phosphore, cette amide perd une nouvelle molécule d'eau et régénère le nitrile  $C^{10}H^{15}Az$  de l'acide campholénique.

Si l'on traite le carvol  $C^{10}H^{14}O$  par l'hydroxylamine, il se transforme en carvoxime  $C^{10}H^{14}AzOH$ . Ce carvoxime, traité par le chlorure d'acétyle, ne se transforme pas en un anhydride, comme le fait le camphoroxime; il se convertit en un dérivé acétylé  $C^{10}H^{14}AzOC^2H^3O$ , liquide huileux, qui se décompose par la chaleur.

AD. F.

**Recherches sur les ortho-nitrosonaphtols;**  
par MM. H. GOLDSCHMIDT et H. SCHMIDT (1).

Lorsqu'on chauffe pendant quelques jours au bain-marie une solution méthylique d' $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphtol avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, il se dépose par addition d'eau des aiguilles jaunes qui, purifiées par dissolution dans la soude faible et précipitation par l'acide sulfurique dilué, présentent le point de fusion 149° et la composition  $C^{10}H^8Az^2O^2$ . On peut dans cette préparation remplacer l' $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphtol par le  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naphtol. Il résulte de ce mode de formation que le nouveau corps doit être envisagé comme un *hydrure de di-isonitrosonaphtaline*, et qu'on doit lui attribuer la constitution



Ce corps se dissout en jaune rougeâtre dans les alcalis; il fournit un sel de sodium rouge et un sel d'argent orangé. En solution alcaline, il se convertit rapidement en un anhydride  $C^{10}H^6Az^2O$ ,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2006.

identique avec le corps précédemment obtenu par l'un des dans l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine à 150° sur troso- $\beta$ -naphthol (1). Le chlorure d'acétyle leur fait subir la transformation.

L' $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol, chauffé pendant quelques heures d'appareil à reflux, avec une solution aqueuse et alcaline d'hydroxylamine, se convertit presque entièrement en longues aiguilles fusibles à 78°, qui ne sont autres que l'anhydride  $C^{10}H^6Az^2O$  et paraissent être le même composé décrit.

Le  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naphthol, au contraire, ne fournit dans les mêmes conditions que des traces du corps  $C^{10}H^6Az^2O$  et paraît se transformer en amido-naphthol.

AD.

#### Synthèse de l'acide hippurique et de ses éthers :

par M. T. CURTIUS (2).

Les synthèses connues de l'acide hippurique n'offrent aucun intérêt théorique, car elles ne permettent pas de préparer le corps en quantités notables. L'auteur recommande la méthode synthétique suivante comme procédé de préparation.

On chauffe au bain d'huile un mélange de glyccolcolle bien séché et d'anhydride benzoïque en excès jusqu'à coloration brune de la masse. On laisse refroidir, on reprend par l'eau alcaline, on acidule et on abandonne pendant quelques jours ; l'acide hippurique se dépose, et il suffit d'une cristallisation dans l'eau bouillante, en présence de noir animal, et d'un lavage à la lixivreuse pour l'obtenir parfaitement pur. L'équation est la suivante :

$$2AzH^2.CH^2.CO^2H + (C^6H^5.CO)^2O = H^2O + 2C^6H^5.CO.AzH.CH^2.$$

Si l'on substitue au glyccolcolle l'amidoacétate d'éthyle, il suffit de chauffer à 100° pour obtenir des quantités notables d'acide hippurique, fusibles à 60°.

AD.

#### Sur l'acide acéturique (acétylglyccolcolle) ; par M. T. CURTIUS

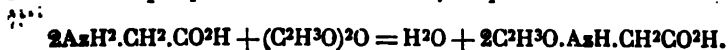
La meilleure méthode de préparation de l'acide acéturique consiste à faire réagir l'anhydride acétique (60 grammes) dans la benzine (250 grammes) sur le glyccolcolle bien séché (40 grammes) au réfrigérant ascendant. La réaction est terminée vers 70°. Lorsqu'elle est terminée, on distille la benzine et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant en présence

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 213 et 801.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1662.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1663 à 1675.

**Chair animal.** On obtient par ce procédé de l'acide acéturique comme unique produit de la réaction; l'équation est la suivante :



On peut encore préparer l'acide acéturique, d'après la méthode de Kraut et Hartmann, par l'action du chlorure d'acétyle sur le glyocolle argentique; il convient dans ce cas de diluer le chlorure d'acétyle dans une assez forte proportion de benzine. Les rendements sont moins bons que par la méthode précédente; il se forme, en même temps que l'acide acéturique, un acide plus complexe, qui se dépose en premier lieu dans la cristallisation du produit de la réaction, qui fond vers  $260^\circ$  et qui présente à un haut degré la réaction colorée du biuret. Ce corps n'a pas été analysé; il semble néanmoins qu'on puisse l'envisager, par analogie, avec ce qui se produit dans l'action du chlorure de benzoyle sur le glyocolle argentique (voy. t. 30, p. 170) comme un acide acétylacéturique.

Quel que soit le mode de préparation employé, l'acide acéturique se présente en cristaux incolores, groupés en étoiles, anhydres, fusibles sans altération à  $206^\circ$ . Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther, la benzine, le toluène, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, l'acide acétique et l'acétone.

Le chlorhydrate cristallise en petites aiguilles, que l'eau froide dédouble immédiatement. Il en est de même du sulfate. On n'a pas pu obtenir de chloroplatinate.

L'acéturate d'argent  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{Ag}$  cristallise en houppes brillantes, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le sel d'ammonium  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{AzH}^4 + \text{H}^2\text{O}$  forme des aiguilles brillantes ou des lamelles clinorhombiques; il devient anhydre à  $90-100^\circ$  et se décompose à  $115-117^\circ$ .

Le sel de baryum  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2)^2\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$  se présente en aiguilles déliquescentes; il fond vers  $200^\circ$  et se décompose totalement à  $250-260^\circ$ .

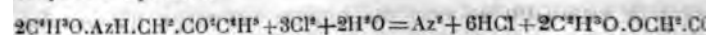
Le sel de cuivre  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2)^2\text{Cu} + 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  cristallise en petits prismes orthorhombiques, d'un bleu céleste; il se dissout dans l'alcool en donnant un liquide vert.

Le sel de thallium forme de petits cristaux paraissant contenir deux molécules d'eau qui se dégagent à  $112^\circ$ .

Les sels de *nickel*, de *magnésium*, de *plomb* et de *mercure* (au minimum) sont également cristallisés.

L'*éther méthylque*  $C^2H^3O.AzH.CH^2.CO^2.CH^3$ , préparé par le moyen du sel d'argent et de l'iodure de méthyle, forme des cristaux incolores, fusibles à  $58^{\circ},5$ , paraissant clinorhombiques et troubles dans l'alcool, le chloroforme, la benzine et l'eau; il se volatilise sans altération à  $254^{\circ}$ , sous une pression de 712 millimètres.

L'*éther éthylique*  $C^2H^3O.AzH.CH^2.CO^2.C^2H^5$  cristallise en cristaux transparentes, d'aspect orthorhombique, fusibles à  $48^{\circ}$ ; il se volatilise à  $260^{\circ}$  (sous 712 millimètres). Traité en solution alcaline par le *chlorure d'acétyle*, il se transforme en *acétylglycolite d'éthyle*  $C^2H^3O.OCH^2.CO^2.C^2H^5$  d'après l'équation

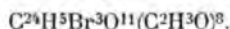


L'*acéturamide*  $C^2H^3O.AzH.CH^2.CO.AzH^2$ , préparée par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'acéturate d'éthyle, cristallise dans l'eau en lamelles rhomboédriques, fusibles à  $137^{\circ}$ , insoluble dans l'éther, très solubles dans l'alcool et dans l'eau. AD. I

**Sur quelques dérivés déjà décrits de la quercétine;**  
par M. C. LIEBERMANN (1).

Herzig a récemment démontré que le dérivé envisagé autrefois comme une diacétylquercétine est en réalité une octacétylquercétine. L'auteur a vérifié l'exactitude du résultat énoncé par Herzig; il a constaté de plus que l'on peut aisément saponifier l'octacétylquercétine par l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau à la température du bain-marie.

Le corps décrit autrefois comme une dibromoquercétine est en réalité une tribromoquercétine. On l'obtient, par l'action de trois molécules de brome sur une molécule de quercétine, en belles aiguilles jaune citron, fusibles à  $236-237^{\circ}$ . L'anhydride acétique transforme ce corps en octacétyltribromoquercétine



Ce dérivé avait été antérieurement envisagé comme une dibromoquercétine. AD. I

**Sur la triacétonamine et ses homologues;** par M. E. FISCHER.

*Triacétonalkamine*. — On l'obtient en quantités presque quantitatives, en réduisant la triacétonamine par l'amalgame de sodium.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1680.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1788 à 1799.

sa présence d'alcool, comme l'a indiqué Heintz, pourvu toutefois qu'en prenne la précaution de maintenir le liquide constamment liquide.

**Triacétonine.** — La préparation de cette base au moyen de la triacétonalkamine a été décrite dans un mémoire antérieur (1). Son bromhydrate  $C^9H^{17}Az.HBr$  cristallise dans l'eau bouillante en grands prismes blancs. La base précipitée du bromhydrate par la potasse, et séchée par la potasse caustique, est un liquide mobile, bouillant à  $146-147^\circ$  sous 740 millimètres; son odeur est analogue à celle de la conicine; elle semble, comme cette dernière base, être toxique.

Le chloraurate  $C^9H^{17}Az.HCl.AuCl^3$  cristallise dans l'eau chaude en belles aiguilles jaune d'or.

**Nitrosotriacétonine**  $C^9H^{16}Az.AzO$ . — Elle se dépose à l'état cristallin quand on traite une solution sulfurique de triacétonine par le nitrite de sodium; elle se présente après purification en belles tables presque incolores, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, très peu solubles dans l'eau.

**Méthyltriacétonine.** — Cette base prend naissance par l'union directe de l'iodure de méthyle et de la triacétonamine; elle se forme aussi quand on chauffe à  $100^\circ$  la méthyltriacétonalkamine avec de l'acide sulfurique. C'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau et volatil avec ce liquide. Le chloraurate cristallise en prismes jaunes.

**Mono-iodo-tétraméthylpipéridine**  $C^{10}H^{18}AzI$ . — Elle se produit à l'état d'iodhydrate quand on chauffe pendant 6 heures à  $150^\circ$  un mélange d'iodhydrate de triacétonine avec 4 fois son poids d'acide iodhydrique fumant. La base libre cristallise dans l'éther en belles lames fusibles à  $90^\circ$ , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et le chloroforme. Le chlorhydrate est assez soluble dans l'eau.

**Pseudo-triacétonalkamine.** — On sait que Heintz a donné ce nom à une base solide qui se forme comme produit accessoire dans la préparation de la triacétonalkamine, et qui serait isomère avec cette base. Suivant l'auteur, la pseudo-triacétonalkamine aurait plutôt pour formule  $C^8H^{16}AzO$  ou  $C^{10}H^{18}Az^2O^2$ .

- Quoi qu'il en soit, lorsqu'on chauffe la pseudo-triacétonalkamine au bain-marie avec 3 fois son poids d'acide sulfurique concentré, elle perd les éléments de l'eau et se transforme en une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 1604.



nouvelle base, la *pseudo-triacétonine* ; ce corps fond à 128°, son sulfate, son bromhydrate et son iodhydrate sont peu solubles dans l'eau. Sa formule n'a pu être établie avec certitude, de matière.

*Vinyldiacétonamine*. — On augmente les rendements de préparation de cette base, en substituant la paralaldéhyde à l'aldéhyde employée par Heintz. Il convient d'ailleurs de suivre exactement les indications données par ce savant.

*Vinyldiacétonalkamine*  $C^8H^{17}AzO$ . — On la prépare au lieu de la vinyldiacétonamine en opérant exactement comme pour la triacétonalkamine au moyen de la triacétonamine ; les rendements sont presque théoriques. C'est une masse cristalline blanche, fusible à 123°, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, moins soluble dans le chloroforme et la benzine, peu soluble dans la ligroïne et dans l'éther. Elle distille sans décomposition.

*Vinyldiacétonine*  $C^8H^{15}Az$ . — Elle prend naissance par l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud sur la triacétonalkamine ; c'est un liquide huileux, bouillant à 137-138°, sous 741 millimètres, volatil avec la vapeur d'eau, et possédant une odeur analogue à celle de la conicine.

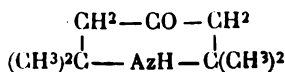
L'*iodhydrate*  $C^8H^{16}AzI$  cristallise en aiguilles.

Le *bromhydrate*  $C^8H^{16}AzBr$  se présente en pyramides cristallines solubles dans l'eau. Chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré, la vinyldiacétonine se convertit en *iodotriméthylamine*  $C^3H^{16}IAz$ , prismes rectangulaires fusibles à 60°, soluble dans l'éther, presque insolubles dans l'eau. L'*iodhydrate*  $C^8H^{16}AzI$  est peu soluble dans l'eau.

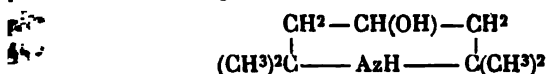
*Benzaldiacétonine*. — Cette base, découverte par Heintz, est un liquide incolore, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, distillable sans décomposition.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau ; le *bromhydrate*  $C^{13}H^{17}Az.HBr$  cristallise dans l'eau bouillante en lamelles cristallines ; l'*iodhydrate*,  $C^{13}H^{17}Az.HI$ , se présente en aiguilles cristallines que insolubles ; le *chloraure* forme de longs cristaux en forme de lancette.

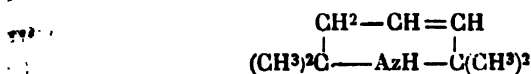
*Constitution des acétonines*. — Heintz attribue à la triacétonamine la formule



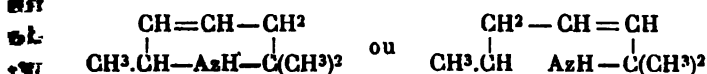
Il résulte de là, pour la triacétonalkamine, la constitution



La triacétonine, qui dérive de cette dernière par perte d'une molécule d'eau, devient par suite



On déduit de là, par analogie, pour la vinyldiacétonine, l'une ou l'autre des deux formules



AD. F.

Sur la triméthylène-diamine; par MM. E. FISCHER  
et H. KOCH (1).

On mélange du bromure de triméthylène avec 8 ou 9 fois son poids d'une solution alcoolique d'ammoniaque saturée à 0°, et on abandonne le tout à la température ordinaire dans des vases bien fermés pendant 3 ou 4 jours. Au bout de ce temps, on évapore la masse à siccité, on reprend par l'eau, on sursature par la potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau; il passe à la distillation un mélange de triméthylène-diamine et d'ammoniaque; on chasse l'ammoniaque par une ébullition prolongée dans un appareil à reflux, puis on neutralise par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec.

Il ne reste plus qu'à décomposer le chlorhydrate ainsi obtenu au moyen de la potasse; on distille le mélange au bain d'huile, puis on sèche la diamine sur la potasse solide et on la rectifie enfin au thermomètre.

La triméthylène-diamine  $\text{C}^3\text{H}^6(\text{AzH}^2)^2$  est un liquide incolore et mobile, bouillant à 135-136° sous 738 millimètres; elle attire rapidement l'humidité à l'air; elle donne avec l'eau une émulsion et se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Le chlorhydrate  $\text{C}^3\text{H}^6(\text{AzH}^2.\text{HCl})^2$  cristallise en grandes aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1799.

Le bromhydrate  $C^{10}H^5.AzH^3.HBr^3$  est semblable au chlorhydrate. Le nitrate et le sulfate forment des cristaux déliques.

Le chloroplatinate  $C^{10}H^5.(AzH^3.HCl)^3PtCl^4$  se présente en prismes jaune rougeâtre, peu solubles dans l'eau. AD.

**Sur les dérivés phénylhydraziniques de l'oxynaphtoquinone**  
par MM. Th. ZINCKE et H. THELEN (1).

La phénylhydrazine réagit sur l'oxynaphtoquinone en solution aqueuse, alcoolique ou acétique, pour fournir l'oxynaphtone-phénylhydrazide  $C^{10}H^5.OH_1 < \overset{O}{Az^2}HC^6H^5$ . Il convient de noter comme il suit : on dissout 8 parties d'oxynaphtoquinone dans 50 parties d'alcool, puis on ajoute une solution de 5 parties de phénylhydrazine dans un mélange de 20 parties d'alcool et 8 parties d'eau ; on abandonne le tout pendant quelques heures ; on verse la masse dans 10 fois son poids d'eau, pour précipiter le nouveau dérivé. On purifie par dissolution dans la soude et précipitation par un acide.

L'oxynaphtone-phénylhydrazide forme des aiguilles jaunes rougeâtre, fusibles à  $230^\circ$ , très solubles dans l'alcool chaud et l'acide acétique bouillant.

Elle forme avec les alcalis des combinaisons cristallines fines aiguilles jaune rougeâtre solubles dans l'alcool.

La combinaison barytique  $C^{10}H^5.(Oba)OAz^2HC^6H^5 + 5H$  présente en aiguilles rouges ou en lamelles jaune brunâtre flets dorés, très solubles dans l'alcool.

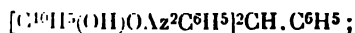
Le dérivé calcique  $C^{10}H^5.(Oca)OAz^2HC^6H^5 + 2H^2O$  forme fines aiguilles jaune rouge.

Le sel d'argent est un précipité amorphe rouge brun, détruit par la chaleur avec dépôt d'argent réduit.

L'éther acétique  $C^{10}H^5.(OC^2H^3O)OAz^2HC^6H^5$  cristallise en fines aiguilles rouges fusibles à  $178-179^\circ$ .

L'éther éthylique  $C^{10}H^5.(OC^2H^5)OAz^2HC^6H^5$  est en aiguilles rougeâtres, fusibles à  $172-173^\circ$ ; l'éther méthylifique fond à  $174^\circ$ .

Lors qu'on chauffe l'oxynaphtone-phénylhydrazide dans une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque, dans un appareil à reflux, ces deux corps s'unissent avec élimination d'eau et fournissent un dérivé cristallin ayant pour formule



ce corps, très peu soluble dans la plupart des dissolvants ordinaires, fournit avec les alcalis des sels cristallisés en aiguilles.

Le brome en solution sulfocarbonique réagit sur l'oxynaphthoquinone-phénylhydrazide et la convertit en un *dérivé monobromé*, qui cristallise en belles aiguilles rouge foncé, fusibles à 196-198°; ce dernier corps forme également des sels avec les alcalis.

AD. F.

**Sur la cornéine; par M. C. Fr. W. KRUKENBERG (1).**

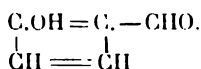
La cornéine est une matière ayant l'aspect de la corne, que l'on obtient en traitant la substance fondamentale de certains actinozoaires, tels que les gorgones, d'abord par l'acide chlorhydrique dilué et froid pour éliminer les matières minérales, puis par la pepsine et enfin par la trypsine à 38°, pour éliminer les matières albuminoïdes. Ainsi préparée, la cornéine présente une composition centésimale sensiblement constante, que l'on doit représenter, suivant l'auteur, par la formule  $C^{30}H^{44}Az^6O^{13}$ .

Ce corps diffère notablement de la chitine; tout au moins ne fournit-il, par une ébullition prolongée avec les acides, aucune matière réductrice analogue à la glycosamine. Il se colore à peine en rouge par le réactif de Millon, caractère négatif qui doit le faire éloigner des albuminoïdes.

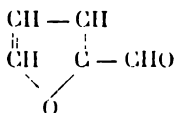
AD. F.

**Sur la constitution du furfurol; par MM. A. PAWLINOFF et G. WAGNER (2).**

M. Kanonnikoff, en s'appuyant sur des considérations tirées des propriétés optiques du furfurol, a récemment émis l'hypothèse que ce corps doit être envisagé comme un aldehyde-phénol, et qu'il a pour constitution



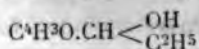
Si cette hypothèse est exacte, le furfurol doit réagir sur le zinc-éthyle à la fois par son groupement aldéhydique et par son groupement phénolique; s'il possède au contraire la constitution adoptée par Baeyer



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1843.

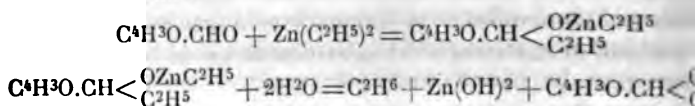
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1967.

il ne doit réagir sur le zinc-éthyle que par son groupement hydrique. Or, c'est cette dernière réaction qui se produit en lorsqu'on mélange à froid du furfurool avec du zinc-éthyle deux corps s'unissent sans dégagement de gaz ; si, après abandonné le mélange pendant quelques jours, on ajoute l'eau, il se dépose de l'hydrate de zinc en même temps qu'il fait un vif dégagement gazeux, et il suffit de distiller le liquide ainsi obtenu dans un courant de vapeur d'eau pour obtenir un liquide huileux qui n'est autre que l'éthylfurfurocarbinol



Séché sur du carbonate de potassium et rectifié, ce corps est un liquide incolore, épais, bouillant à 170-180°; sa densité est de 1,066 à 0°. L'anhydride acétique le décompose à chaud avec dégagement de plusieurs hydrocarbures.

La formation de l'éthylfurfurocarbinol peut s'exprimer par deux équations :



AD. F.

#### Sur le juglon ; par M. A. BERNTHSEN (1).

Le juglon ou nucine représenté, suivant Reischauer, par la formule  $C^{18}H^{12}O^5$ , offre plutôt, suivant l'auteur, la composition  $C^{10}H^6O^3$ ; ce serait une oxynaphtoquinone. Cette opinion, sur les chiffres analytiques, est encore appuyée par les suivants :

1° La distillation du juglon avec de la poudre de zinc et de la naphthaline ; 2° par réduction au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'étain ou de l'acide sulfureux, le juglon se convertit en un corps doué de propriétés phénoliques ; cette réaction, signalée par tous les auteurs, permet de le regarder comme une quinone ; 3° le juglon est soluble dans les alcalis ; il donne avec l'acétate de cuivre une combinaison cuprique que Reischauer représente par la formule  $C^{18}H^{10}O^3Cu$ , mais qui répond beaucoup mieux, d'après les chiffres mêmes de l'auteur, à la formule  $(C^{10}H^5O^2)^2Cu$  ; 4° comme l'oxynaphtoquinone

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1945.

ordinaire, le juglon réagit sur l'aniline en solution acétique et donne une combinaison rouge soluble dans l'alcool. AD. F.

**Action du brome sur l'acide lévulique ( $\beta$ -acétopropionique) ;**  
par MM. C. HELL et E. A. KEHRER (1).

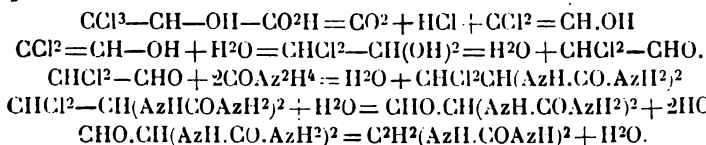
Le brome réagit assez vivement sur l'acide lévulique en solution étherée ; il se dégage de l'acide bromhydrique et il suffit d'évaporer l'éther pour obtenir l'acide dibromolévulique  $C^5H^6Br^2O^3$ , en belles aiguilles blanches, fusibles à 112-113°. Si l'on fait agir le brome sur une solution aqueuse d'acide lévulique, il ne semble pas tout d'abord se produire de réaction, mais si on abandonne le mélange à la lumière solaire pendant quelques jours, la couleur du brome disparaît peu à peu et l'acide dibromolévulique se dépose.

Ce corps est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide et l'anhydride acétique, l'acétate d'éthyle, l'acétone, très peu soluble dans l'eau froide, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. L'eau froide est sans action sur lui ; l'eau bouillante le décompose à la longue avec dégagement d'acides bromhydrique et carbonique, et formation de produits non encore étudiés.

L'acide  $\beta$ -acétopropionique de synthèse se comporte vis-à-vis du brome exactement comme l'acide lévulique préparé au moyen du sucre : cette réaction vient encore confirmer l'identité de ces deux acides, déjà établie par Conrad et par Tollens. AD. F.

**Préparation de dérivés du glyoxal au moyen de l'acide trichlorolactique ;** par M. A. PINNER (2).

L'acide trichlorolactique  $CCl^3-CH.OH.CO^2H$ , dont la préparation a été décrite par l'auteur en 1872, réagit à la température du bain-marie sur une solution aqueuse d'urée, avec formation d'acétylène-urée  $C^2H^2(AzH.CO.AzH)^2$ . L'auteur admet que cette réaction se produit en plusieurs phases, qu'il représente par les équations suivantes :



Cette formation de dérivés du glyoxal, en partant de l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1981.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1997.

trichlorolactique, n'est pas une réaction particulière de l'auteur a constaté que l'on peut obtenir : au moyen de l'ammoniaque, de la glycosine  $C^6H^6Az^4$ ; au moyen de l'hydroxylamine du glyoxime  $C^2H^2(AzOH)^2$ ; au moyen de la phénylhydrazine de la glyoxal-phénylhydrazine  $C^2H^2(Az^2HC^6H^5)^2$ .

*Glycosine*  $C^6H^6Az^4$ . — On mélange de l'acide trichlorolactique avec 5 fois son poids d'ammoniaque concentrée; le mélange s'échauffe, puis se colore en jaune rougeâtre, et laisse au bout de 3 ou 4 jours déposer de la glycosine; ce corps possède les propriétés indiquées par Debus. Il ne paraît pas se produire de glyoxaline dans cette réaction.

*Glyoxime*  $C^2H^2(AzOH)^2$ . — Une solution aqueuse d'acide trichlorolactique (1 molécule) est additionnée de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 molécules), puis de carbonate de sodium jusqu'à faible réaction alcaline; on chauffe doucement le liquide en ayant soin de maintenir la réaction alcaline par des additions successives de carbonate de sodium; on n'a plus enfin qu'à agiter par l'éther pour obtenir, par l'évaporation de ce dernier, le glyoxime présentant les propriétés décrites par V. Meyer.

*Glyoxal-diphénylhydrazine*  $C^2H^2(Az^2HC^6H^5)^2$ . — On mélange l'acide trichlorolactique en solution aqueuse avec un peu plus de 2 molécules de phénylhydrazine, on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline: la glyoxal-diphénylhydrazine tarde pas à se déposer en lamelles brillantes fusibles à 170°. On se souvient que ce corps a été récemment préparé par E. Fischer au moyen du glyoxal et de la phénylhydrazine.

L'aniline, sans action à froid sur l'acide trichlorolactique, se transforme à chaud en une masse résineuse.

L'amalgame de sodium le convertit en un acide cristallin qui paraît être l'acide monochlorolactique. AN. F.

**Sur les amidoximes et les azoximes; par MM. F. TIENNA et P. KRUGER (1).**

*Benzénylamidoxime*  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \text{Az.OH} \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ . — C'est le produit de condensation formé par le benzonitrile et l'hydroxylamine: on a vu précédemment son mode de préparation; il se présente à la purification en longs prismes fusibles à 79-80°. Comme les amidohydroxamiques, ce corps fournit avec les alcalis et avec les a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1685 à 1698.

des combinaisons très stables. Le chlorhydrate  $C^6H^5Az^2O.HCl$  cristallise en aiguilles.

Lorsqu'on chauffe la benzénylamidoxime avec de la potasse alcoolique, il se produit l'odeur caractéristique des carbylamines, qui fait bientôt place à celle du benzonitrile.

Si à une solution aqueuse de chlorhydrate de benzénylamidoxime on ajoute du nitrite de sodium, il se fait immédiatement et à la température ordinaire un vif dégagement de protoxyde d'azote ; si l'on opère en solution légèrement acide, en employant un excès de nitrite, et si l'on chauffe légèrement, c'est de l'azote qui se dégage.

L'éther méthylique  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.OCH^3 \\ \diagdown AzH^2 \end{smallmatrix}$  prend naissance lorsqu'on chauffe pendant quelques heures au bain-marie dans un appareil à reflux un mélange de benzénylamidoxime, d'iodure de méthyle et de méthylate de sodium en solution méthylique ; ce dérivé cristallise en prismes fusibles à  $57^\circ$ , peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther ; il bout sans décomposition au-dessus de  $230^\circ$ .

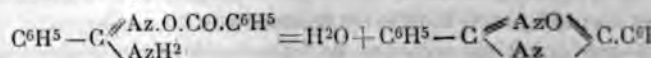
*Benzhydroximate de méthyle*  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.OCH^3 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ . — On l'obtient par l'action du nitrite de sodium en solution aqueuse sur le chlorhydrate de benzénylamidoxime méthylique ; il se dégage de l'azote dans cette réaction. C'est un liquide huileux, doué d'une agréable odeur de fleurs, qui bout sans altération vers  $225^\circ$  ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Lorsqu'on traite la benzénylamidoxime par l'eau et l'amalgame de sodium elle se convertit en un mélange d'ammoniaque, d'aldéhyde benzoïque, et de benzaldoxime  $C^6H^5.CH(AzOH)$ . Les auteurs considèrent la benzénylamidoxime comme identique avec le produit obtenu par Pinner dans l'action de l'hydroxylamine sur le chlorhydrate de benzénylamidine  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown AzH^2 \end{smallmatrix}$ .

*Benzoylbenzénylamidoxime*  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzO.CO.C^6H^5 \\ \diagdown AzH^2 \end{smallmatrix}$ . — Cet éther se produit à la température ordinaire par l'action du chlorure de benzoyle sur le benzénylamidoxime : il cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à  $140^\circ$ , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, solubles dans l'acide chlorhydrique, insolubles dans les alcalis.



*Dibenzénylazoxime*  $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az.O} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$ . — Ce corps naît lorsqu'on chauffe la benzoylbenzénylamidoxime dessus de son point de fusion, suivant l'équation.



Il se produit également, quand on chauffe la benzényldoxime avec du chlorure de benzoyle, du chloroforme benzoylé  $\text{C}^6\text{H}_5\text{C} \cdot \text{Cl}^3$  ou plus simplement avec de l'acide benzoïque présente en longues aiguilles blanches, fusibles à  $108^\circ$ , sublimables sans altération, volatiles avec la vapeur d'eau, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine; point d'ébullition,  $290^\circ$ .

Les auteurs proposent le nom général d'*azoximes* pour les corps qui renferment le groupe  $\begin{smallmatrix} \text{Az.O} \\ \text{Az} \end{smallmatrix}$ . — Lorsque les azoximes renferment deux radicaux hydrocarbonés différents, on nomme en dernier lieu celui qui est uni à l'atome d'oxygène le groupe azoxime.

*Benzényl-azoxime-éthényle*  $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az.O} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}^3$ .

On l'obtient en faisant bouillir pendant quelque temps la benzényldoxime avec de l'anhydride acétique; on étend d'eau, on neutralise par le carbonate de sodium, et on épuise par l'éther. On obtient finalement de belles aiguilles blanches, fusibles à  $41^\circ$ , solubles dans l'éther et la benzine, insolubles dans l'eau, ébullitiles avec la vapeur d'eau. Ce corps est isomère avec l'éthénylazoxime-benzényle  $\text{CH}^3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzO} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$  obtenue par Mann dans l'action du benzonitrile sur l'éthénylamidoxime.

En terminant ce mémoire, les auteurs font observer que la *rétine*, obtenue par Lossen et Schifferdecker dans l'action de l'hydroxylamine sur l'acide cyanhydrique, doit être envisagée comme la *méthénylamidoxime*  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{AzOH} \\ \text{AzH}^3 \end{smallmatrix}$ .

#### Sur quelques dérivés de l'ortho-oxyquinoléine;

par MM. O. FISCHER et E. RENOUF (1).

Les auteurs ont suivi dans leurs travaux la même méthode que Liebermann et Jacobsen dans leurs recherches sur les dé-

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1642.

de la naphthaline correspondants. Ils ont d'abord préparé un corps azoïque par l'action de l'acide di-azobenzolsulfonique sur l'oxyquinoléine, et ont transformé ce corps en composé amidé, puis en di-oxyquinoléine et enfin en quinone.

Pour obtenir le dérivé azoïque, on suit le mode de préparation de l' $\alpha$ -naphтол-orange ; on dissout une molécule d'ortho-oxyquinoléine et une molécule de soude dans l'eau, et on les mélange à une solution aqueuse de 1 molécule d'acide sulfanilique et de 2 molécules d'acide chlorhydrique. On ajoute alors en refroidissant et en agitant, une solution à 20 0/0 de 1 molécule de nitrite de sodium ; on laisse reposer douze heures et on filtre. La matière colorante ainsi obtenue est orange et donne des sels alcalins bien cristallisés.

*Amido-oxyquinoléine.*—Le dérivé azoïque est réduit par le chlorure d'étain et HCl à chaud : par refroidissement, le sel double cristallise. On le traite par H<sup>2</sup>S, et on évapore le liquide dans un courant de ce gaz. La liqueur concentrée laisse déposer d'abord un peu d'acide sulfanilique. L'amido-oxyquinoléine reste dans la solution d'où on la retire en neutralisant par la soude et agitant rapidement avec de l'éther. La base elle-même se décompose à l'air : ses sels sont très stables.

La *quinoléinequinone* C<sup>9</sup>H<sup>5</sup>AzO<sup>2</sup> s'obtient en traitant le dérivé amidé par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse. La réaction est rapide et dès qu'elle est terminée on agite la solution avec du chloroforme qui dissout la quinone. Celle-ci cristallise en aiguilles molles d'un éclat vert particulier ; c'est une base faible et ses sels minéraux sont décomposés par l'eau.

Chauffée avec de l'aniline en solution alcoolique, cette quinone se transforme en *quinoléinequinone-aniline* C<sup>13</sup>H<sup>10</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>2</sup> de couleur rouge foncé, fusible au-dessus de 190°. Par réduction, ce corps se transforme en *quinoléinehydroquinone* ou *dioxyquinoléine*.

La dioxyquinoléine s'obtient plus aisément par l'action de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse sur l'amido-oxyquinoléine en ajoutant aussitôt de l'acide sulfureux. Elle cristallise en fines aiguilles et est assez soluble dans l'eau. Ses sels sont stables.

Les auteurs ont tout lieu de croire que ces corps possèdent une constitution analogue à celle des dérivés correspondants de l' $\alpha$ -naphтол et que, par suite, leur amido-oxyquinoléine doit être un dérivé bi-substitué dans le noyau benzénique.

Les isomères de l'ortho-oxyquinoléine donnent également les sels diazoïques des matières colorantes. G. L.

Sur les bases quinaldiques : par MM. O. DOEBNER  
et W. v. MILLER (1).

NITRO ET AMIDOQUINALDINE. — Quand on traite la quinaldine soude dans l'acide acétique concentré par un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, on la convertit en ortho et en métanitroquinaldines.

Pour les séparer, on verse dans l'eau le produit de la réaction neutralisé aux deux tiers par la soude, on filtre pour éliminer des résines, puis on soumet à des précipitations fractionnées la soude. L'orthonitroquinaldine se précipite la première ; forme environ un tiers du mélange.

L'orthonitroquinaldine  $C^{10}H^8Az.AzO^2$  cristallise en longues aiguilles fusibles à  $137^\circ$ , très solubles dans l'alcool, l'éther benzine, peu solubles dans l'eau froide.

Le chlorhydrate  $C^{10}H^8Az^2O^2.HCl$  forme de grands prismes d'éclat vitreux, que l'eau dédouble immédiatement. Le chlorplatinate  $(C^{10}H^8Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4$  forme de petites aiguilles solubles dans l'acide chlorhydrique.

L'ortho-amidoquinaldine  $C^{10}H^8Az.AzH^2$  se produit par la réduction du dérivé nitré correspondant au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique à la température de  $50^\circ$  ; la réaction terminée, on précipite la base par la soude et on distille dans le courant de vapeur d'eau. Après purification, on obtient des prismes clinorhombiques, fusibles à  $56^\circ$ , très solubles dans l'alcool, l'éther et la ligroïne chaude. Le chlorhydrate  $C^{10}H^{10}Az^2$  cristallise en aiguilles jaune d'or, solubles dans l'eau. Le chlorplatinate est un précipité jaune instable.

La métanitroquinaldine  $C^{10}H^8Az.AzO^2$  cristallise en fines aiguilles fusibles à  $82^\circ$ , très solubles dans l'éther. Le chlorhydrate  $C^{10}H^8Az^2O^2.HCl$  forme des prismes solubles dans l'eau sans décoloration. Le chlorplatinate  $(C^{10}H^8Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4$  se précipite en aiguilles.

La métamidoquinaldine  $C^{10}H^8Az.AzH^2$  se produit à la température ordinaire par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le dérivé nitré correspondant ; on la précipite par la soude et on la fait cristalliser dans l'eau bouillante. Elle se

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 47, p. 1636 à 1712.

**ente** en aiguilles ou en lamelles très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et la benzine, peu solubles dans l'éther; elle **re-**  
**ent** une molécule d'eau qu'elle perd à 100° en fondant; anhydre,  
**lle** ne fond qu'à 104-105°.

Le chlorhydrate  $C^{10}H^{10}Az^2.HCl$  cristallise en aiguilles d'un rouge cinabre.

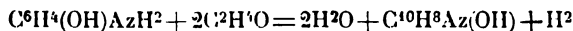
**ACIDES QUINALDINE-SULFONIQUES.** — L'action de l'acide sulfurique **on-**  
**centré** sur la quinaldine fournit trois acides monosulfoniques,  
**es** acides  $\beta$ , ortho et para. On les isole de la manière suivante.  
**Une** partie de quinaldine est chauffée au bain-marie pendant  
**quelques** heures avec 10 parties d'acide sulfurique fumant; on  
**verse** ensuite le produit dans 4 fois son poids d'eau et on ajoute  
**le** la soude jusqu'à réaction presque neutre; l'acide  $\beta$  se dépose  
**ans** ces conditions; on filtre et on sature par la soude: il se dé-  
**pose** du sulfate de sodium; on évapore fortement la solution  
**filtrée**, et on l'acidule par l'acide sulfurique: l'acide ortho se  
**précipite**, tandis que l'acide para est en majeure partie dans les  
**sau**x-mères et peut en être extrait par la concentration.

L'acide  $\beta$ -quinaldine-sulfonique  $C^{10}H^8Az.SO^3H$  est caractérisé  
par sa faible solubilité dans l'eau froide; il forme des cristaux  
clinorhombiques à éclat adamantin; la plupart de ses sels sont  
cristallisés. Par fusion avec la potasse, il donne de la  $\beta$ -oxy-  
quinaldine.

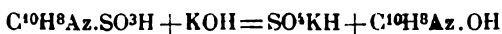
L'acide orthoquinaldine-sulfonique cristallise en prismes tri-  
cliniques; fondu avec de la potasse, il fournit de l'orthoxyqui-  
naldine.

L'acide paraquinaldine-sulfonique est très soluble dans l'eau;  
on peut le préparer en chauffant au bain-marie un mélange  
d'acide sulfanilique et de paraldehyde avec de l'acide chlorhy-  
drique; il cristallise dans le système clinorhombique; par fu-  
sion avec la potasse il se convertit en para-oxyquinaldine.

**OXYQUINALDINES.** — On peut les préparer par deux méthodes,  
soit par synthèse directe au moyen des amidophénols correspon-  
dants et de l'aldehyde en présence de l'acide chlorhydrique,  
conformément à l'équation

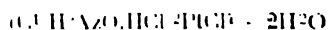


soit par la fusion des acides quinaldine-sulfoniques correspon-  
dants avec de la potasse caustique :



point d'ébullition, 266-267°.

Le *chlorhydrate*, le *nitrate* et le *sulfate* : dans l'eau; le *chromate* est instable; le *chlor*



cristallise en aiguilles jaune clair, à peine so

On peut aussi préparer l'ortho-oxyquinaldine par le sel d'acide orthoquinaldine-sulfonique avec l'acide caustique.

La *tétrahydro-ortho-oxyquinaldine*  $C^{10}H^{12}$  par la réduction de la base précédente au moy l'acide chlorhydrique, est un liquide bouillant à

L'*orthométhoxyquinaldine*  $C^{10}H^8AzO(CH_3)$  quand on chauffe au bain-marie un mélange (2 parties d'acide chlorhydrique (4 parties) et 3 parties). On verse le produit dans l'eau, on le soule et on reprend par l'éther. On obtient fin cristaux incolores fusibles à 125°, très solub l'éther et la benzine chaude, peu solubles dans l' lition, 282°.

Le *chlorhydrate*, le *sulfate* et le *nitrate* : dans l'eau; le *chromate* cristallise en aigui *chloroplatinate*  $(C^{10}H^{10}AzO).HCl)_2PtCl_6$  forme d clair peu solubles.

La *tétrahydro-ortho-méthoxyquinaldine*  $C^{10}H^{12}$

**ortho-oxyquinaldine** se convertit en une base tertiaire ayant pour formule  $C^{10}H^{11}Az(CH^3)(OCH^3)$ ; cette dernière est un liquide incolore bouillant à  $260-262^\circ$ ; son *chlorhydrate* se présente en cristaux très solubles; son *chloroplatinate* forme des aiguilles jaunes ayant pour composition  $(C^{12}H^{17}AzO.HCl)^3PtCl^4$ .

**Paroxyquinaldine**  $C^6H^3(OH)\begin{matrix} \swarrow Az = C.CH^3 \\ \searrow CH = CH \end{matrix}$ . — On la prépare

par les mêmes procédés que la base ortho. Elle se présente en cristaux fusibles à  $213^\circ$ , très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis.

Le *chloroplatinate*  $(C^{10}H^9AzO.HCl)^3PtCl^4 + 2H^2O$  est en aiguilles jaunes; il perd à  $100^\circ$  son eau de cristallisation.

**$\beta$ -oxyquinaldine**  $C^{10}H^8Az.OH$ . — On la prépare en fondant l'acide  $\beta$ -quinaldine-sulfonique avec 5 fois son poids de potasse caustique; elle cristallise en lamelles argentines, fusibles à  $232-234^\circ$ , presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

Le *chlorhydrate*  $C^{10}H^9Az.O.HCl + 2H^2O$  cristallise en longues aiguilles jaune citron. Il en est de même du *sulfate*. Le *chloroplatinate*  $(C^{10}H^9AzO.HCl)^3PtCl^4 + 2H^2O$  est en petites aiguilles jaunes, qui ne perdent pas à  $100^\circ$  leur eau de cristallisation.

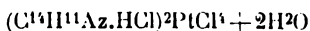
**TRIMÉTHYLQUINALDINE**  $C^{10}H^6Az(CH^3)^3$ . — On la prépare en chauffant à  $100-110^\circ$  un mélange de 1 partie de cumidine fusible à  $68^\circ$ , 1 partie de paraldéhyde et 2 parties d'acide chlorhydrique. Après purification, elle forme une masse cristalline fusible vers  $20^\circ$ , bouillant à  $297-300^\circ$ , très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Le *chromate*  $(C^{13}H^{15}Az.HCl)^2Cr^2O^7H^2$  cristallise en longues aiguilles d'un jaune d'or.

**$\alpha$ -naphtoquinaldine**  $C^{10}H^6\begin{matrix} \swarrow Az = C.CH^3 \\ \searrow CH = CH \end{matrix}$ . — Obtenue par l'ac-

tion de l'acide chlorhydrique à  $100-110^\circ$  sur un mélange d' $\alpha$ -naphtylamine et de paraldéhyde, cette base est un liquide lourd, bouillant au-dessus de  $300^\circ$ .

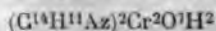
Le *chlorhydrate*, le *nitrate* et le *sulfate* sont solubles dans l'eau avec fluorescence bleue. Le *chloroplatinate*



cristallise en aiguilles; le *chromate*  $(C^{13}H^{11}Az)^2Cr^2O^7H^2$  forme des cristaux jaunes qui se décomposent partiellement à  $100^\circ$ .

$\beta$ -Naphtoquinaldine. — On la prépare comme son isomère en substituant la  $\beta$ -naphtylamine à la base  $\alpha$ . Elle forme de grandes aiguilles incolores, fusibles à 82°, peu soluble dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, et bouillit sans altération au-dessus de 300°.

Le chloroplatinate  $(C^{14}H^{14}Az.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$  forme des aiguilles jaunes qui se déshydratent à 100°; le chromate



se présente en petites aiguilles jaunes qui commencent à se composer à 100°. AL

Sur les homologues de la quinaldine; par MM. O. DÖE et W. v. MILLER (1).

Aldéhyde propionique et aniline;  $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -méthylquin

$C^6H^4 \begin{cases} Az = C.C^2H^5 \\ CH = C.CH^3 \end{cases}$ . — On chauffe pendant 3 heures

un mélange d'aniline (1 molécule) dissoute dans 200 grammes d'acide chlorhydrique concentré, et d'aldéhyde propionique (2 molécules); on verse dans l'eau; on précipite par l'acétate de soude, on reprend par l'éther, et on soumet l'extrait éthéré à distillation fractionnée. La fraction 260-280° cristallise par refroidissement; on la purifie par des cristallisations répétées; on obtient finalement la nouvelle base en beaux prismes rhombiques, fusibles à 56°, très solubles dans l'alcool, la benzène et l'éther, peu solubles dans l'eau; point d'ébullition, 171° sous 711 millimètres.

Le sulfate et le chlorhydrate cristallisent en petits prismes incolores; le chloroplatinate  $(C^{12}H^{13}Az.HCl)^2PtCl^4$  forme des aiguilles jaunes clinorhombiques; le picrate



se présente en cristaux jaunes peu solubles; le chromate  $(C^{12}H^{13}Az)^2Cr_2O_7H^2$  forme de petits prismes brunâtres.

L'iodométhylate  $C^{12}H^{13}Az.CH^3I$  cristallise en aiguilles citron, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau et dans l'alcool chauds, fusibles à 196° avec décomposition partielle.

Oxydée par l'acide chromique en solution sulfurique, l' $\beta$ -méthylquinoléine donne un acide méthylquinoléine-carboxylique  $C^{11}H^9AzO^2$ , en cristaux incolores fusibles à 140°, qui

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 1712 à 1722.

**se sépare** par la distillation avec de la chaux sodée, en une *méthyl-quinoléine*  $C^{10}H^9Az$  volatile vers  $250^\circ$ .

**11** Par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique **très chaud**, elle donne une base tétrahydrogénée  $C^{12}H^{17}Az$ , liquide incolore bouillant à  $260-262^\circ$  sous 718 millimètres; il se forme en même temps de la monopropylaniline  $C^6H^5.AzH.C^3H^7$ , bouillant à  $214-216^\circ$ .

*Aldéhyde butylique normale et aniline;  $\alpha$ -propyl- $\beta$ -éthyl-quinol-*

*éine*  $C^6H^4 \begin{cases} Az = C.C^3H^7 \\ | \\ CH = C.C^2H^5 \end{cases}$ . — Cette base est un liquide huileux, bouillant à  $290^\circ$ , dont l'étude n'est pas encore achevée.

*Aldéhyde isovalérique et aniline;  $\alpha$ -butyl- $\beta$ -propyl-quinoléine*

$C^6H^4 \begin{cases} Az = C.C^4H^9 \\ | \\ CH = C.C^3H^7 \end{cases}$ . — C'est un liquide bouillant à  $293-294^\circ$ ; son **nitrate** est presque insoluble dans l'eau; le **chlorhydrate** forme des lamelles incolores très solubles; le **sulfate**, très soluble, paraît cristalliser dans le système clinorhombique; le **chloroplatinate** ( $C^{16}H^{21}Az.HCl$ ) $^2PtCl^4$  se présente en aiguilles jaunes peu solubles; le **picrate**  $C^{16}H^{21}Az.C^6H^3Az^3O^7$  est en grandes lamelles jaunes.

*Aldéhyde œnanthylique et aniline;  $\alpha$ -hexyl- $\beta$ -amyl-quinoléine*

$C^6H^4 \begin{cases} Az = C.C^6H^{13} \\ | \\ CH = C.C^5H^{11} \end{cases}$ . — C'est un liquide incolore, bouillant sans altération entre  $320$  et  $360^\circ$ , soluble dans les acides sulfurique et acétique concentrés, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Le **sulfate** cristallise en aiguilles ou en mamelons. Le **picrate**  $C^{20}H^{29}Az.C^6H^3Az^3O^7$  forme des aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau. Le **chloroplatinate** ( $C^{20}H^{29}Az.HCl$ ) $^2PtCl^4$  se présente en grandes lamelles jaunes.

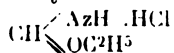
La base tétrahydrogénée  $C^{20}H^{33}Az$  bout entre  $270$  et  $310^\circ$ ; elle ne donne pas de picrate ni de chloroplatinate à l'état cristallisé.

AD. F.

#### Action de la phénylhydrazine sur les éthers imidiques :

par M. A. PINNER 1.

MÉTHÉNYLDIPHÉNYLAZIDINE  $CH \begin{smallmatrix} \diagup Az^2HC^6H^5 \\ \diagdown Az^2H^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$ . — On mélange une solution alcoolique de chlorhydrate d'éther formimidique



(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 3002.



avec un peu plus de la quantité équivalente de phénylhydrazine le liquide s'échauffe et laisse bientôt déposer un précipité abondant. Au bout de quelques semaines, on reprend le dépôt par benzine bouillante, et on précipite la solution par l'éther diéthylique ; il ne reste plus qu'à purifier par quelques cristallisations dans l'alcool bouillant. On obtient finalement des lamelles fusibles à 185°. Au contact de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, ce corps prend une coloration rouge intense.

**ÉTHÉNYLPHÉNYLAZIDINE.** — Ce corps se produit à l'état de chlorhydrate,  $\text{CH}^3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{—AzH} \\ \text{—AzH} \end{smallmatrix} \cdot \text{AzHC}^6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$  par l'action de la phénylhydrazine sur le chlorhydrate d'éther acétimidique ; on agit d'ailleurs exactement comme pour le composé précédent. Le chlorhydrate forme de grands prismes incolores, insolubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool ; il cristallise par refroidissement de sa solution avec une molécule d'eau, et par évaporation avec une demi-molécule d'eau ; il ne perd cette eau qu'à commencement de décomposition. AD. 7.

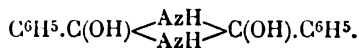
**Action du chlorure de benzoyle sur les amidines ;**  
par M. A. PINNER (1).

Lorsqu'on chauffe lentement au bain d'huile un mélange de chlorhydrate de benzamidine et de 2 molécules de chlorure de benzoyle, il se produit à 135° une réaction violente, accompagnée d'un vil dégagement d'acide chlorhydrique ; on chauffe à tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, puis on laisse refroidir, et on reprend le produit par l'alcool dilué bouillant. On laisse à l'état insoluble de la *cyaphénine*  $(\text{C}^7\text{H}^5\text{Az})^3$ , fusible à 150° sans altération.

La solution alcoolique laisse déposer par refroidissement des cristaux qui, après lavage à la soude faible, et cristallisation dans l'eau bouillante, se sont trouvés être formés de *dibenzamide*  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})^2\text{AzH}$ , fusible à 150°.

L'évaporation des eaux-mères d'où s'est déposée la dibenzamide fournit de grands prismes, à éclat soyeux, assez solubles dans l'eau, et fusibles à 230° avec décomposition, auxquels l'auteur assigne la formule  $(\text{C}^7\text{H}^7\text{AzO})^n$ .

Suivant l'auteur, ce corps aurait pour constitution



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2004.

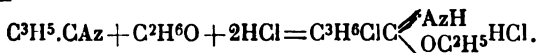
En terminant cette note, l'auteur fait observer que le corps qu'il a obtenu autrefois par l'action de l'anhydride acétique sur la benzamidine et décrit sous le nom de *dibenzimidine* pourrait être l'*éthénylbenzamidine*  $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} -Az- \\ -Az- \end{smallmatrix} C.CH^3$ , l'analyse élémentaire ne permettant pas de se prononcer sur la formule véritable.

Enfin, le corps qu'il a obtenu en 1878 par l'action de l'acide sulfurique sur le benzonitrile, et décrit sous le nom de *dibenzimid-oxyde* (t. 31, p. 420) fournit par l'action de l'acide chlorhydrique un dérivé de la formule  $C^{14}H^{11}AzO^2$ ; il a reconnu depuis que ce dernier dérivé n'est autre que la dibenzamide  $(C^6H^5.CO)^2AzH$ .

AD. F.

**Sur les éthers imidiques obtenus au moyen de la cyanhydrine de l'acétone et du cyanure d'allyle : par M. A. PINNER (1).**

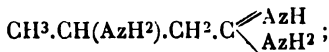
1° Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange équimoléculaire d'alcool et de cyanure d'allyle, il se produit du *chlorhydrate d'éther β-chlorobutyrimidique*, suivant l'équation



Il suffit d'évaporer à froid le produit de la réaction, au-dessus d'acide sulfurique et de soude, pour obtenir le nouveau corps en grands prismes incolores. Traité par l'eau, ce chlorhydrate se dissout, puis se décompose avec formation de chlorobutyrate d'éthyle bouillant à 164-166°. Cet éther paraît fournir par l'action de la potasse alcoolique un crotonate acide de potassium  $C^4H^5O^2K.C^4H^6O^2$ .

Lorsqu'on abandonne à lui-même dans l'air sec le chlorhydrate d'éther β-chlorobutyrimidique, il se transforme en un liquide : si l'on distille celui-ci, il passe du β-chlorobutyrate d'éthyle, et il reste dans le résidu une amide soluble dans l'éther, qui l'abandonne en lames incolores, fusibles à 149-152° : il est probable que ce corps est la *crotonamide*  $C^3H^5COAzH^2$ .

Enfin, l'ammoniaque semble transformer le chlorhydrate d'éther β-chlorobutyrimidique en β-*amidobutyramidine*,



ce corps est une masse résineuse.

2° Lorsqu'on traite par le gaz chlorhydrique un mélange d'al-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2007.

cool et de cyanhydrine de l'acétone, il se forme du chlorhydrate d'oxy-isobutyramidine  $(\text{CH}^3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{---} \\ \text{AzH}_2 \end{smallmatrix}\cdot\text{HCl}$ . En évaporant à froid et dans l'air sec le produit de la réaction, on obtient le chlorhydrate sous la forme de beaux cristaux très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

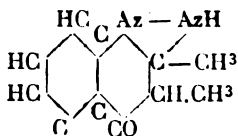
3° La cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique  $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}$ , prend naissance, quand on abandonne à lui-même un mélange d'acide cyanhydrique anhydre et d'essence de cannelle. Elle se dépose en cristaux incolores, fusibles à  $80-81^\circ$ , très solubles dans l'alcool et dans la benzine. Traitée par l'alcool d'acide chlorhydrique, cette cyanhydrine fournit un éther imide qui fera l'objet d'une note ultérieure.

4° En préparant de grandes quantités de cyanure de baryum par l'action du chlorure de benzyle sur le cyanure de potassium en solution alcoolique, l'auteur a obtenu un peu de cyanobenzine (kyanbenzin)  $(\text{C}^7\text{H}^7\text{Az})^3$ . Ce corps obtenu par Frankland par l'action du zinc-éthyle sur le cyanure de benzyle cristallise en aiguilles fusibles à  $221^\circ$ , et non à  $170^\circ$ , comme l'avait indiqué Frankland; il est peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'acide acétique chaud.

AD.

**Action des éthers acétylacétiques substitués sur la phényldrazine; par MM. L. KNORR et A. BLANK (1).**

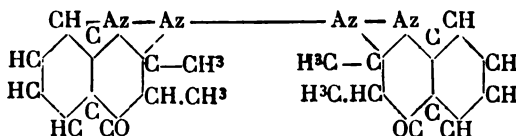
*Éther méthylacétylacétique et phénylhydrazine.* — On chauffe au bain d'huile à  $140^\circ$  un mélange à parties égales de ces corps, tant qu'il se dégage de l'alcool; on reprend ensuite l'alcool qui laisse bientôt déposer une poudre cristalline fondant à  $127-132^\circ$ , ayant pour formule  $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{O}$ . Ce corps, appelé par les auteurs *Py-1, 2, diméthyl-3, oxy-quinizine* (2) aura une analogie avec les dérivés que l'on obtient au moyen de l'acétylacétique, la constitution



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2049.

(2) Le symbole Py indique que les substitutions portent dans le noyau pyridique; le symbole B, qu'elles se produisent dans le noyau benzinique; les chiffres indiquent dans chaque noyau les positions des atomes sur lesquels portent les substitutions.

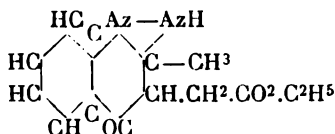
Chauffé avec de l'iodeure de méthyle, ce composé fournit un dérivé fusible à 84°. Oxydé par l'acide nitreux, il se convertit en *azodiméthoxyquinizine*, cristaux prismatiques fusibles à 164°, ayant la constitution



*Éther éthylacétylacétique et phénylhydrazine.* — On opère comme avec l'éther méthylacétylacétique ; on obtient un corps *Py-1 méthyl-2 éthyl-3 oxyquinizine*  $C^{13}H^{14}Az^2O$ , en belles aiguilles fusibles à 108°, très solubles dans le chloroforme, l'alcool et la benzine, peu solubles dans l'éther et la ligroïne ; ce composé cristallise dans l'eau bouillante avec 1 molécule d'eau qu'il perd à 80°.

L'*azométhyléthoxyquinizine*  $C^{24}H^{26}Az^4O^3$ , préparée par l'action de l'acide nitreux sur le composé précédent, fond à 160°.

*Éther acétylsuccinique et phénylhydrazine.* — Ces deux corps se combinent à froid avec élévation de température et élimination d'eau, en donnant un dérivé fusible à 80° et ayant pour formule  $C^{16}H^{22}Az^2O^4$ , qui est, suivant les auteurs, le *phénylizine-acétyl-succinate d'éthyle*. Chauffé à 150°, cet éther perd de l'alcool, et se convertit en *méthyl-oxy-quinizine-acétate d'éthyle* (*Py-1 méthyl-3 oxy-2 acétyle*)  $C^{14}H^{16}Az^2O^3$ , fusible à 138°. Sa formule serait :



L'*acide* correspondant (méthyl-oxyquinizine-acétique) cristallise en belles aiguilles fusibles à 178°.

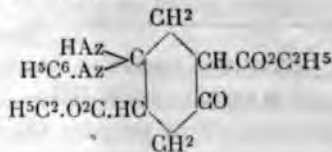
AD. F.

**Action de l'éther succinylsuccinique sur la phénylhydrazine :**  
par MM. L. KNORR et C. BULOW (1).

*Phénylizine-succinylsuccinate d'éthyle*  $C^{18}H^{22}Az^2O^3$ . — Ce corps prend naissance par l'action de la phénylhydrazine sur le succinylsuccinate d'éthyle employé en excès, quand on chauffe au

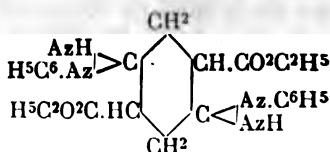
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2053.

bain-marie un mélange de ces deux corps : l'addition d'une masse en précipite une huile qui finit par cristalliser en aiguilles fusibles à 159-160°, solubles dans l'alcool. Les auteurs attribuent à ce corps la constitution

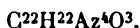


*Diphénylizine-succinylsuccinate d'éthyle*  $C^{24}H^{28}Az^4O^4$

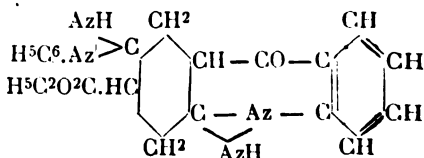
l'obtient en chauffant pendant plusieurs heures 2 molécules de phénylhydrazine et 1 molécule de succinylsuccinate d'éthyle dans du toluène et un peu d'acide acétique ; l'ébullition du produit avec un alcali fournit une poudre cristalline jaune, fusible à 206°, soluble en rouge dans les acides, et présentant la constitution ci-dessus. La structure de ce corps serait exprimée par le schéma



*Phénylizine-quinizino-hydrobenzol-carbonate d'éthyle*

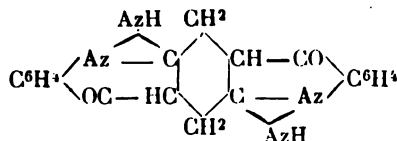


Ce corps prend naissance en même temps que le précédent ; il peut être extrait du mélange par le toluène bouillant, qui le donne par refroidissement en aiguilles jaunes, fusibles à 212°, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans l'alcali en jaune, et dans les acides en rose. Il aurait la constitution suivante :



*Di-quinizino-hydrobenzol*  $C^{20}H^{16}Az^4O^3$ . — Il se forme par l'action du succinylsuccinate d'éthyle sur la phénylhydrazine en solution alcoolique, et se dépose, lorsqu'on a fait bouillir le mélange

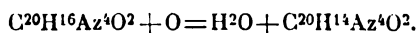
pendant une demi-heure, sous la forme d'une poudre jaune cristalline, soluble dans les alcalis en rouge pourpre, soluble dans les acides concentrés, insoluble dans la plupart des réactifs neutres. Sa constitution serait :



*Diméthylidiquinizino-hydrobenzol*  $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{Az}^4\text{O}^2$ . — On l'obtient en faisant bouillir pendant plusieurs heures la combinaison sodique du corps précédent avec de l'iodeure de méthyle et de l'alcool méthylique ; il cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans les acides, le chloroforme et le toluène, presque insolubles dans la plupart des autres réactifs.

En substituant l'iodeure d'éthyle à l'iodeure de méthyle, on obtient un dérivé diéthylique analogue par ses propriétés.

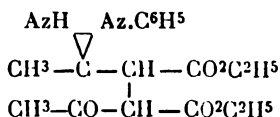
*Bleu de diquinizino-hydrobenzol*  $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{O}^2$ . — On l'obtient par l'action de l'acide nitreux sur le diquinizino-hydrobenzol, sous la forme de flocons bleus, solubles dans le chloroforme, sublimables sans décomposition. La réaction qui lui a donné naissance est la suivante :



AD. F.

**Action de l'éther diacétylsuccinique sur la phénylhydrazine :**  
par MM. L. KNORR et C. BULOW (1).

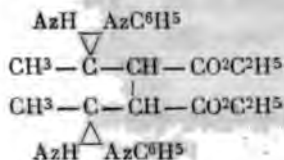
*Phénylizine-diacétylsuccinate d'éthyle*  $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^5$ . — Ce corps prend naissance par l'action de la phénylhydrazine sur son poids d'éther diacétylsuccinique à 180°. On reprend la masse par l'alcool bouillant, et on le précipite de la solution alcoolique par addition d'eau ; on obtient finalement de beaux cristaux fusibles à 91°. Sa constitution serait exprimée, suivant les auteurs, par le schéma



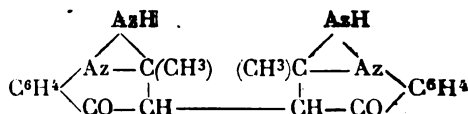
*Diphénylizine-diacétylsuccinate d'éthyle*  $\text{C}^{24}\text{H}^{30}\text{Az}^4\text{O}^4$ . — On prépare ce corps en chauffant au bain-marie une solution alcoo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2057.

lique d'éther diacétylsuccinique (5 grammes) avec 8 grammes chlorhydrate de phénylhydrazine et 12 grammes d'acétate d'ammonium ; il se dépose dans le liquide en cristaux insolubles dans l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis. Le toluène le transforme à 180° en di-méthoxyquinizine. Les auteurs lui attribuent la constitution



*Di-méthoxyquinizine*  $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2$ . — Ce composé se forme en même temps que le phénylazine-diacétylsuccinate d'éthyle, et reste insoluble quand on reprend le produit de réaction par l'alcool. Purifié par dissolution dans un alcool, précipitation par l'acide acétique, il se présente sous la forme d'une poudre fortement électrique, à laquelle on doit, selon les auteurs, donner la formule de constitution



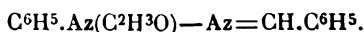
Ce corps est d'ailleurs identique avec celui que les auteurs ont précédemment obtenu par l'action de la phénylhydrazine sur le di-méthoxyquinizine.

AD. 1

**Sur quelques dérivés de la benzylidène-phénylhydrazine**  
par M. V. SCHRÖDER (1).

Le chlorure de benzoyle transforme à la température ordinaire la benzylidène-phénylhydrazine en une masse résineuse et intallissable.

Le chlorure d'acétyle, et mieux l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium fondu, fournissent un dérivé cristallisé, fusible à 115-117°, ayant pour formule



La *métanitrobenzylidène-phénylhydrazine* peut être préparée aisément par l'action de l'aldéhyde métanitrobenzoïque sur

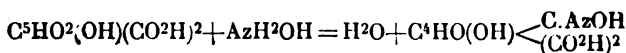
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2096.

**phénylhydrazine.** Elle se présente en cristaux fusibles à 121°. Elle fournit un dérivé *mono-acétylé* qui se présente en belles aiguilles jaunes, fusibles à 170°, ayant pour formule  $C^{15}H^{13}Az^3O^3$ .

AD. F.

**Action de l'hydroxylamine sur les acides méconique, coménique et pyroméconique ;** par M. E. ODERNHEIMER (1).

Lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'acide méconique avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine, on voit bientôt se former un précipité blanc, légèrement rose, qui, lavé à l'alcool et purifié par cristallisation dans l'eau, présente la composition d'un *acide isonitrosoméconique*. La réaction est la suivante



Ce nouveau corps se présente en petites aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; il perd à 100°, 1 molécule d'eau de cristallisation, et se décompose violemment et sans fondre à 190°. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge ; il réduit à froid la liqueur de Fehling ; chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il régénère de l'hydroxylamine.

Traité en solution ammoniacale neutre par le nitrate d'argent, il fournit un précipité jaune citron qui passe bientôt au vert sale en se décomposant ; si l'on opère avec un excès d'ammoniaque, on obtient aussitôt un miroir d'argent réduit. Si l'on mélange une solution aqueuse de l'acide avec du nitrate d'argent, il se produit un précipité blanc, peu soluble dans l'eau, ayant pour composition  $C^7H^3AzO^7Ag^2 + 11H^2O$ .

On obtient un *sel neutre de calcium*  $C^7H^3AzO^7Ca + 4H^2O$  en traitant une solution ammoniacale neutre de l'acide par le chlorure de calcium : c'est un précipité floconneux, jaune, qui devient peu à peu cristallin.

Le *sel acide de calcium*  $(C^7H^3AzO^7)^2Ca + 2H^2O$  se dépose en aiguilles blanches et brillantes, peu solubles dans l'eau, lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium à une solution aqueuse de l'acide.

Le *sel neutre de sodium*  $C^7H^3AzO^7Na^2$  est cristallin ; en présence d'un excès de soude, il se convertit en une masse vitreuse d'un jaune verdâtre.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 27, p. 2084.



Le sel neutre de baryum  $C^7H^{13}AzO^7Ba + 10H^2O$  est un précipité floconneux qui se transforme lentement en aiguilles.

Les acides coménique et pyroméconique ne paraissent pas réagir sur l'hydroxylamine. AD. F.

**Recherches sur l'acide glutamique : par M. C. SCHEIBLER**

L'auteur a trouvé en 1869 dans les mélasses du sucre de raves un acide ayant pour composition  $C^5H^9AzO^4$ . Pour évaluer si cet acide est identique ou simplement isomère de l'acide glutamique, on a eu recours aux mesures cristallographiques. Il résulte des essais de M. Oelbeke que l'acide purifié des mélasses est identique avec l'acide glutamique; il cristallise dans le système orthorhombique et présente des hémiédriques.

L'auteur a déterminé le pouvoir rotatoire de l'acide glutamique; il a trouvé à  $21^\circ$ ,  $\alpha_D = +10^\circ,2$  en solution aqueuse 23%,  $\alpha_D = +10^\circ,6$ . Le glutamate de calcium est lévogyre; en solution aqueuse et à la température de  $20^\circ$ ,  $\alpha_D = -3^\circ,7$ .

Le chlorhydrate d'acide glutamique est dextrogyre; à  $20^\circ$ ,  $\alpha_D = +20^\circ,4$ . Enfin, en solution azotique faible, l'acide glutamique présente le pouvoir rotatoire  $\alpha_D = +29^\circ,9$ . AD. F.

**Sur la non-identité de l'arabinose et de la galactose par M. C. SCHEIBLER (2).**

Après avoir rappelé les résultats contradictoires obtenus par Kiliani et par Claesson relativement à l'existence de l'arabinose comme espèce chimique distincte de la galactose, ainsi que les conclusions d'un récent travail de O'Sullivan, qui décrit cinq arabinoses, l'auteur maintient l'exactitude des faits qu'il a même publiés sur ce sujet il y a seize ans, à savoir l'existence réelle d'une seule arabinose, ayant pour pouvoir rotatoire  $\alpha_D = +118^\circ,4$  (tandis que la galactose a pour pouvoir rotatoire  $\alpha_D = +91^\circ,9$ ). Les quatre arabinoses de O'Sullivan ne seraient que des mélanges en proportions variables de galactose et d'arabinose. AD. F.

**Sur l'acide urique : par M. E. FISCHER (3).**

*Acide  $\xi$ -méthylurique*  $C^6H^{16}Az^4O^3$ . — Ce corps, auquel l'auteur avait primitivement donné le nom de *trioxyméthylpurine*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1725.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1729.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1776 à 1783.

— **Isomère** avec l'acide obtenu en 1876 par Hill au moyen de l'iodure de méthyle et de l'urate de plomb, et qu'il convient de désigner sous le nom d'acide  $\alpha$ -méthylurique. On peut le préparer en chauffant la *dichloroxydiméthylpurine* avec huit fois son poids d'acide chlorhydrique ( $D = 1,19$ ) à 135-140° pendant cinq heures; le produit de la réaction est évaporé à sec, lavé à l'eau et dissous dans la soude faible; on porte alors à l'ébullition et on précipite par l'acide sulfurique. Les propriétés de ce corps ont été décrites dans un précédent mémoire.

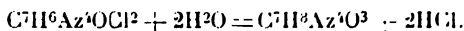
— **Oxydé** par l'acide acétique, par l'eau de chlore ou par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, l'acide  $\beta$ -méthylurique se convertit pour la majeure partie en alloxane et monométhylurée. Chauffé pendant cinq ou six heures à 170° avec cinq fois son poids d'acide chlorhydrique, il fournit, comme son isomère  $\alpha$ , de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de la méthylamine et du glycocolle.

— **Acides diméthyluriques.** — Hill a obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur l'urate de plomb un acide diméthylurique qu'il convient de désigner sous le nom d'acide  $\alpha$ , en nommant acide  $\beta$ -diméthylurique le composé récemment désigné par l'auteur sous le nom de trioxydiméthylpurine.

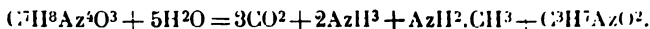
— **Acide  $\alpha$ -diméthylurique.** — L'oxydation par l'acide nitrique ou par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique le convertit en monométhylalloxane et en méthylurée. L'acide chlorhydrique le transforme à 170° en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine et glycocolle, d'après l'équation



— **Acide  $\beta$ -diméthylurique.** — On peut le préparer en traitant la dichloroxydiméthylpurine successivement par la soude alcoolique, puis par l'acide sulfurique à 140°; ou plus simplement en chauffant la dichloroxydiméthylpurine à 130° avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique fumant; l'équation est la suivante :



Chauffé à 170° avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se transforme en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine et sarcosine, suivant l'équation



Chauffé à 135° avec du perchlorure et de l'oxychlorure de phosphore, il régénère la dichloroxydiméthylpurine.

L'oxydation par l'acide nitrique, l'eau de chlore ou le chlorure de potassium et l'acide chlorhydrique le convertit en un composé de formule  $C^7H^{10}Az^4O^5$ , auquel l'auteur donne le nom d'acide *β-diméthylurique*; celui-ci se présente en grands cristaux lozes, fusibles à 173-174°; il donne par l'acide iodhydrique à température ordinaire, un produit de réduction dont l'étude n'est pas encore achevée; traité par l'eau de baryte bouillante, il donne de l'acide mésoxalique, de l'urée, et probablement de la diurée; oxydé par le mélange chromique, il fournit de la triméthyluraphane.

*Acide triméthylurique*  $C^8H^{10}Az^4O^3$ . — On peut le préparer par le moyen de l'acide *β-diméthylurique*. Celui-ci est transformé en sel disodique, puis en sel plombique, et ce dernier sel, séché, est chauffé pendant huit heures à 125-130° avec un excès d'iodure de méthyle et d'éther. Le produit de la réaction est pris par l'eau bouillante, la solution traitée par l'acide chlorhydrique, puis sursaturée par l'ammoniaque et évaporée jusqu'à siccité. L'acide triméthylurique se dépose en cristaux fins à 345° et sublimables presque sans altération à une température plus élevée. Il est assez soluble dans l'eau chaude et dans l'acide chlorhydrique concentré, peu soluble dans l'alcool chaud et dans le chloroforme.

Il fournit avec le nitrate d'argent ammoniacal une combinaison cristallisée en fines aiguilles blanches, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

Il présente la réaction de la murexide. L'acide chlorhydrique concentré le décompose à 130° en donnant un produit cristallin et fusible à 330°, dont l'étude n'est pas achevée.

*Acide tétraméthylurique*  $C^9H^{12}Az^4O^3$ . — On l'obtient en chauffant pendant dix heures à 100° la combinaison argentique de l'acide triméthylurique avec l'iodure de méthyle; on reprend par l'eau bouillante, on évapore la solution et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool chaud. On obtient finalement de fines aiguilles blanches, fusibles à 218°, très solubles à chaud dans l'alcool et dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool, et l'eau froide; ce corps distille sans altération.

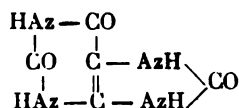
Les alcalis le décomposent lentement à froid et rapidement à chaud avec formation de méthylamine; il en est de même avec l'acide chlorhydrique fumant à 170°; on peut conclure de là

Dans l'acide tétraméthylurique chaque radical méthyle est uni à un atome d'azote différent.

**Constitution de l'acide urique.** — De l'oxydation des deux acides monométhyluriques, qui donnent l'un de la méthylalloxane et de l'urée, l'autre de l'alloxane et de la méthylurée, on peut conclure que les deux résidus d'urée contenus dans l'acide urique sont pas unis de la même manière à la chaîne des trois atomes de carbone qui forment le noyau de la molécule.

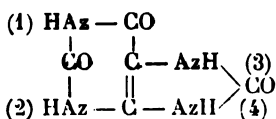
Dans l'acide tétraméthylurique, chaque atome d'azote est uni à un groupe méthyle; il résulte de là que l'acide urique lui-même renferme quatre groupes AzH.

Si l'on tient compte, en outre, du dédoublement de l'acide urique en alloxane et urée, on est conduit presque forcément à admettre le schéma suivant :



Cette formule rend compte de tous les faits connus.

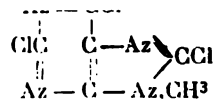
Si l'on désigne les quatre groupes AzH par les chiffres 1, 2, 3, 4,



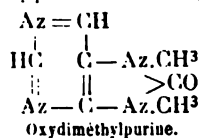
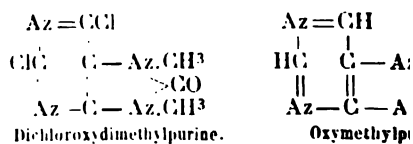
on est conduit aux conséquences suivantes : l'acide  $\alpha$ -méthylurique renferme son groupe méthyle à l'une des places 1 ou 2, car il se dédouble en méthylalloxane et urée; l'acide  $\beta$ -méthylurique renferme son méthyle à la position 4, car il donne par oxydation de l'alloxane et de la méthylurée, et, par hydratation de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de la méthylamine et du glycocole.

L'acide  $\beta$ -diméthylurique s'obtient au moyen de l'acide  $\beta$ -méthylurique; il donne par oxydation de la cholestrophane, et par hydratation de la sarcosine; ses deux groupes méthyle occupent donc les positions 3 et 4. Dans l'acide  $\alpha$ -diméthylurique, les deux méthyles occupent, l'un la position 4, l'autre une des positions 1 ou 2.

L'acide triméthylurique dérive de l'acide  $\beta$ -diméthylurique; il renferme donc comme lui deux groupes méthyle aux places 3 et 4; le dernier méthyle est en position indéterminée.

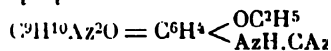


Enfin, on peut admettre également les formules



**Action du chlorure de cyanogène sur l'orthoamidophénétol :** par **M. J. BERLINER**

*Ortho-éthoxyphénylénamide*



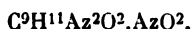
On fait passer un courant de chlorure de cyanogène dans une solution étherée d'orthoamidophénétol : il se forme d'abord du chlorhydrate d'amidophénétol et l'on fournit par concentration une masse résineuse qui est un chlorhydrate faible et reprise par l'alcool, fournaux fusibles à 94°. insolubles dans l'eau froide.

d'ammonium et chlorhydrate d'amidophénol. — Traitée en solution étherée par le gaz chlorhydrique, elle fournit une masse résineuse qu'on n'a pu réussir à purifier.

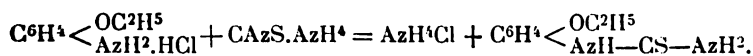
*Para-éthoxyphénylcyanamide.* — On opère comme pour le composé ortho. Cristaux incolores, fusibles à 78°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau.

*Para-éthoxyphénylurée*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ \diagdown \\ AzH-CO-AzH^2 \end{smallmatrix}$ . — On la prépare en mélangeant des solutions à parties égales de chlorhydrate d'amidophénétol et de cyanate de potassium : l'urée se dépose aussitôt en lamelles blanches et brillantes fusibles à 160°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique concentré.

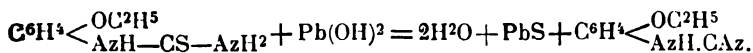
Traitée en solution alcoolique par l'acide nitreux, cette urée donne un précipité rouge brique, ayant pour formule



*Ortho-éthoxyphényl-sulfo-urée*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ \diagdown \\ AzH-CS-AzH^2 \end{smallmatrix}$ . — On évapore au bain-marie un mélange en proportions moléculaires de chlorhydrate d'ortho-amidophénétol et de sulfocyanate d'ammonium ; on lave le produit à l'eau tiède et l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. L'équation est la suivante :

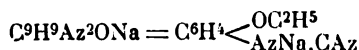


Ce corps se présente en belles lames fusibles à 110°, assez solubles dans l'alcool. Chauffé au bain-marie avec de la soude faible et de l'hydrate de plomb, il se convertit en éthoxyphénylcyanamide, suivant l'équation



*Para-éthoxyphénylsulfo-urée.* — On opère exactement comme pour le dérivé ortho ; on obtient des cristaux un peu plus solubles dans l'eau que dans le cas précédent. Traitée par l'oxyde de plomb, la para-éthoxyphénylsulfo-urée donne la cyanamide correspondante.

*Ortho-phénétolcyanamide sodée*



On mélange des solutions alcooliques d'orthophénétolcyanamide

et d'éthylate de sodium : le nouveau dérivé se précipite d'abord en fines aiguilles insolubles dans l'alcool, et dans l'eau, infusibles. Traité par l'iode en solution dans l'eau de potassium, ce corps se convertit en matières résineuses.

*Ortho-phénétolecyanamide argentique*  $C^6H^4 \begin{matrix} \text{OC}^2H^5 \\ \text{AzAg.CAz} \end{matrix}$

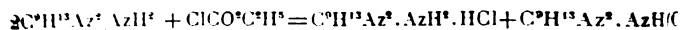
L'obtient par double décomposition entre la combinaison de l'ortho-phénol et le nitrate d'argent; c'est un précipité caséux, avec décomposition à une température élevée.

La paraphénétolecyanamide ne fournit pas de dérivé cristallisé; son dérivé argentique est semblable au précédent.

AD. I

**Action du chlorocarbonate d'éthyle sur quelques combinaisons organiques azotées; par M. E. Von MEYER (1).**

*Cyanéthine et chlorocarbonate d'éthyle.* — On fait réagir dans un bain-marie un mélange de 3 parties d'éther chlorocarbonate et de 2 parties de cyanéthine, jusqu'à ce qu'il se dégage beaucoup d'acide carbonique et de chlorure d'éthyle; on évapore alors le produit par la benzine chaude, qui dissout de la cyanéthine et laisse insoluble du chlorhydrate de cyanéthine. La réaction est la suivante :



La carboxéthylcyanéthine cristallise en aiguilles fusibles, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, et insolubles dans les acides. Chauffée quelques instants avec de l'acide carbonique, ou pendant longtemps avec de l'eau, elle se décompose en alcool, acide carbonique et cyanéthine.

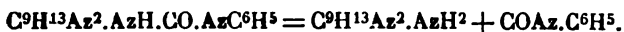
Traitée à froid par le nitrate d'argent; elle fournit un précipité floconneux qui renferme  $C^6H^{13}Az^2.AzAg.CO^2C^2H^5$ .

Le gaz ammoniac, en réagissant sur une solution benzénique chaude de carboxéthylcyanéthine, donne un précipité blanc peu soluble dans l'eau, qui paraît être la *carbamidocyanéthine*  $C^6H^{13}Az^2.AzH.CO.AzH^2$  (en donnant le cyanoconyle au radical  $C^6H^{13}Az^2.AzH$  de la cyanéthine).

L'aniline convertit la carboxéthylcyanéthine en *carboxéthylcyanéthine*  $C^6H^{13}Az^2.AzH.CO.AzC^6H^5$ ; purifiée par cristallisation dans l'alcool, cette base se présente en longues aiguilles soyeuses fusibles à 184°, solubles à chaud dans l'alcool.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 30, p. 115.

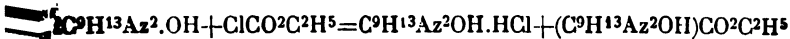
benzine, peu solubles dans l'eau. Elle n'est pas altérée par ébullition avec la potasse alcoolique ou avec les acides aqueux; chauffée dans un courant de gaz chlorhydrique, elle se dédouble en cyanéthine et en cyanate de phényle :



On peut d'ailleurs reproduire la carbanilidocyanéthine par une réaction inverse, c'est-à-dire en chauffant au bain-marie un mélange de cyanate de phényle et de cyanéthine.

*Chlorocarbonate d'éthyle et oxybase dérivée de la cyanéthine.*

— La base  $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{Az}^2.\text{OH}$  décrite autrefois par l'auteur sous le nom d'oxycyanoconicine (t. 36, p. 332) réagit sur le chlorocarbonate d'éthyle suivant l'équation :



En reprenant par la benzine chaude le produit de la réaction, on dissout la carboxéthylloxycyanoconicine, liquide bleuâtre, non distillable même dans le vide.

L'oxycyanoconicine ne fournit pas de dérivé acétylé par l'action de l'anhydride acétique, qui convertit au contraire la cyanéthine en un dérivé cristallin fusible à 59°, ayant pour composition  $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{Az}^2.\text{AzH.C}^2\text{H}^3\text{O}$ .

*Chlorocarbonate d'éthyle et amides.* — Le chlorocarbonate d'éthyle ne fournit pas de dérivés avec l'acétamide, ni avec la benzamide. On n'a obtenu que du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate de benzamide.

*Chlorocarbonate d'éthyle et quinoléine.* — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre avec dégagement d'acide carbonique et fournissent du chlorhydrate d'éthylquinoléine  $\text{C}^6\text{H}^6(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Az.HCl}$ .

AD. F.

## REVUE DES BREVETS

### Brevets allemands.

31852. — *Préparation de matières colorantes sulfurées au moyen de l'électrolyse.* — MM. EWER et PICK, à Berlin. — 1<sup>er</sup> juillet 1884. — La préparation des matières colorantes sulfurées ou de leurs leucodérivés a lieu par l'électrolyse des dérivés p. amidés d'amines aromatiques, primaires, secondaires et tertiaires, des dérivés hydrazoïques donnant par réduction ces p.-amines, et des leucodérivés des matières colorantes de la classe du vert de dimé-



*thylaniline*, en présence de corps qui laissent déposer du cuivre par l'électrolyse en liqueur acide.

On dissout par exemple de la p. phénylène-diamine dans l'acide sulfurique étendu et on ajoute pendant l'électrolyse une solution de sulfure de sodium. On cesse ensuite l'addition de sulfure et on fait barboter de l'air à travers le liquide sans interrompre le courant électrique. Lorsque l'intensité de la coloration demeure stationnaire, on précipite la matière colorante qu'on recueille par sa naissance.

29943. — *Certificat d'addition au brevet 26016 du 5 mai 1883. — Perfectionnements apportés à la fabrication de teintures colorantes violettes obtenues par l'action de gaz phénoliques sur les amines aromatiques tertiaires en présence de chlorure d'aluminium ou d'agents de condensation analogues.* — 10 mai 1884. — On fait passer de l'oxychlorure de carbone dans une solution de diméthylaniline. On ajoute ensuite 50 parties de diméthylaniline et 30 parties de chlorure de zinc pulvérisé. On arrête la réaction en chauffant à 50° et en faisant passer de l'oxyde de carbone.

30029. — *Préparation de silicates et de carbonates d'acide chlorhydrique (?) et de chlore.* — M. S. G. THELIER, El Biar (Algérie). — 22 juin 1884. — On introduit dans un convertisseur Bessemer une certaine quantité de NaCl ou de chlorure de sodium, de blocs contenant de l'oxyde de fer ou de manganèse, de la magnésie ou du chlorure de calcium; on verse dans le convertisseur de la fonte siliceuse (renfermant au-dessus de 4 % de silicium) et du fer brut peu carburé; on fait passer de l'air à la vapeur chauffée à 300° à travers la masse. A la fin de l'opération déterminée par la combustion du carbone, le silicate de fer se trouve dans le laitier mélangé à une petite quantité d'oxyde de fer. On peut l'obtenir tel quel ou le transformer en carbonate de fer.

30193. — *Préparation de silicate de soude en partant de mélasses.* — M. H. PROFFE, à Hildesheim. — 19 mars 1884. — On prend des jus provenant de l'extraction du sucre des mélasses soustrayés de tourbe, de sable et soumis à la fusion. On ajoute une certaine quantité de sulfate, de bisulfate ou d'un nitrate pour oxyder les composés carbonés.

Le Gérant : G. MASSON.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 JUILLET 1885.

*Présidence de M. SCHÜTZENBERGER.*

Sont présentés pour devenir membres résidents : M. Émile BERRANT, 135, rue Lecourbe (Vaugirard), et M. E. DELAURIER, 77, rue Daguerre, par MM. FAUCONNIER et ŒCHSNER.

M. SILVA fait voir une certaine quantité de cumène bouillant à 158-160°, et obtenu en chauffant une partie de chlorure d'aluminium avec cinq parties de diphénylpropane  $\text{CH}_3\text{CH}.\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}^6\text{H}_5$ , réaction dans laquelle il se forme aussi beaucoup de benzine et une substance goudronneuse non distillable.

M. SILVA croit que ce cumène est la propylbenzine normale, le résultat de cet essai confirmant une hypothèse émise par lui au sujet de la formation de la propylbenzine normale dans les expériences de MM. WISPECK et ZUBER, et mentionnée dans sa réponse à la réclamation de ces chimistes (voy. t. 43, p. 591).

M. E. VARENNE envoie une table des points de fusion des corps organiques de 5 en 5 degrés. Des remerciements lui sont adressés.

M. le PRÉSIDENT présente un mémoire de M. Jules GAY sur l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux.

M. ŒCHSNER présente une thèse de M. G. FRUTIGER, intitulée : *Recherches chimiques sur les modifications du tissu osseux sous l'influence de l'intoxication mercurielle et de l'amputation.*

MM. DUBOIS et PADÉ ont mesuré la solubilité des acides gras bruts dans la benzine et l'alcool.

M. SABATIER envoie un mémoire sur la composition et les propriétés du bisulfure d'hydrogène.

M. A. GAUTIER a analysé un échantillon de sulfate de magnésium anhydre provenant d'un gisement du département de l'Aude. Il entretient la Société de l'hydrolomie, dont il lui a déjà communiqué l'analyse; il la considère non comme un mélange, mais comme une espèce minéralogique nouvelle.

M. Ferdinand JEAN indique un nouveau mode d'essai des matières tannifères.

M. LE CHATELIER a étudié un certain nombre de sels bas de chaux; il a préparé des azotates de chaux bi- et tri-bas.

M. VERNEUIL rend compte de l'action du chlore, du brome, l'iode sur le séléniocyanate de potassium. Il décrit un nouveau procédé de préparation des sulfures phosphorescents.

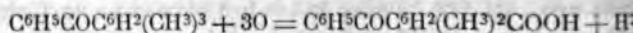
M. FRIEDEL résume un travail de M. LOUISE sur le benzomésitylène et le benzyle-mésitylène.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### Sur les acides benzoylmésityléniques;

par M. E. LOUISE.

Le benzoylmésitylène, dont j'ai indiqué le mode de fabrication (1), soumis à une oxydation ménagée par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, donne naissance à deux produits principaux : les acides *ortho-* et *parabenzoylmésityléniques* se forment simultanément, suivant la réaction :



Ils sont accompagnés de produits tels que les acides *benzoïques*, provenant d'une oxydation plus complète et de produits secondaires, acide carbonique, acide acétique, acide benzoïque.

Pour réaliser cette oxydation, on emploie les proportions de bichromate et d'acétate indiquées par la formule de réaction. On chauffe modérément pendant trente heures environ. La masse grise qui résulte de cette opération, séparée de la liqueur mère dans laquelle elle baigne, est constituée par de l'acide benzoïque non oxydé et par un mélange d'acides qu'il est facile de séparer par une ébullition prolongée avec une solution de potasse. Cette dernière, traitée par l'acide sulfurique, laisse précipiter le mélange des acides sous forme d'une résine molle, blanche, peu soluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, etc.; mais ces divers dissolvants n'abandonnent au bout d'un certain temps qu'une masse épaisse sans apparence cristalline, et ne peuvent, par conséquent, être employés avec avantage pour séparer les acides obtenus.

Sans faire de nouvelles tentatives pour arriver à des corps cristallisés, j'ai cherché la nature du produit principal de l'oxydation, afin de trouver plus aisément un moyen pratique

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 40, p. 314.

**Isoler.** Au moyen d'un certain nombre de précipitations fractionnées, suivies de l'analyse des sels d'argent correspondants et dont j'ai donné ailleurs le détail, j'ai reconnu que cette résine est constituée en majeure partie par de l'acide *benzoylmésitylénique*  $C^{16}H^{14}O^3$ , et que ce produit est mélangé à de l'acide benzoïque et aux acides *benzoylviniques*.

Mais à la formule brute  $C^{16}H^{14}O^3$  de l'acide *benzoylmésitylénique* correspondent deux isomères. Nous allons montrer que ces deux composés se sont effectivement formés; nous indiquerons également le moyen de les reconnaître et de les séparer respectivement.

**Séparation de l'acide  $\alpha$ -benzoylmésitylénique.** — Après de nombreux essais j'ai reconnu que le sel de magnésium de l'un des acides est soluble dans l'eau chaude, presque insoluble à froid; les sels de magnésium des autres acides sont très solubles à chaud et à froid dans le même dissolvant, et, de plus, leur présence augmente la solubilité du premier dans une liqueur chaude.

D'après cela, on fait bouillir le produit brut avec de l'eau, et on ajoute peu à peu de l'hydrocarbonate de magnésium jusqu'à disparition complète de la substance résineuse. On filtre ensuite à chaud et, par refroidissement, on voit se former une belle cristallisation en paillettes blanches et brillantes. Ces paillettes représentent le sel de magnésium de l'un des acides benzoylmésityléniques, que je désignerai momentanément par la lettre  $\alpha$ .

La liqueur dans laquelle baignent ces cristaux, abandonnée à l'évaporation lente ou concentrée au bain-marie, ne donne plus rien; elle se transforme finalement en un sirop épais qui constitue les sels de magnésium : 1° du second acide benzoylmésitylénique, que je désigne provisoirement par la lettre  $\beta$ ; 2° des produits secondaires qui l'accompagnent, acide benzoïque et acides bibasiques, ces derniers en faible quantité.

**Séparation de l'acide  $\beta$ -benzoylmésitylénique.** — On traite par l'acide sulfurique étendu ce sel de magnésium complexe; le mélange des acides est ainsi mis en liberté sous forme d'une résine blanche et molle qui, par refroidissement, devient tout à fait dure et cassante. Cette substance, réduite en poudre fine, est lavée un grand nombre de fois à l'eau bouillante, opération qui la débarrasse complètement de l'acide benzoïque, en entraînant toutefois une certaine quantité des acides hibasiques. Le résidu, séché à 100°, est traité alors par de la benzine bouillante, qui dissout

facilement l'acide  $\beta$  et laisse les acides bibasiques. Par refroidissement, la benzine abandonne de fines aiguilles blanches qui constituent l'acide  $\beta$ .

Ce dernier est beaucoup moins soluble dans l'alcool que les acides bibasiques; dans le cas où quelque trace de ces derniers aurait été entraînée par la benzine, on peut l'en débarrasser complètement par une ou deux cristallisations dans l'alcool. Les acides bibasiques restent dans l'eau mère et ne s'en précipitent qu'en forme de poudre blanche amorphe.

#### PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE $\alpha$ -BENZOYL-MÉSITYLÉNIQUE.

Le sel de magnésium  $\alpha$ , qui se dissout peu dans l'eau froide, lante quand il est séparé du sel  $\beta$ , est au contraire très soluble dans l'eau alcoolisée et peut être purifié entièrement par cristallisation au moyen de ce réactif, qui l'abandonne en petites cristaux nacrés.

Ces cristaux, essorés, sont mis en suspension dans l'eau et traités par l'acide sulfurique, qui met en liberté l'acide  $\alpha$  sous forme de grumeaux blancs. Il suffit de les recueillir par filtration et de les laver à l'eau froide et de les dissoudre dans l'alcool pour obtenir bientôt une belle cristallisation.

Ces cristaux, desséchés, ont donné à l'analyse les résultats suivants, qui correspondent à la composition de l'acide *benzoyl-mésitylénique*.

|                         | I     | II     |
|-------------------------|-------|--------|
| Matière employée. . . . | 0.243 | 0.3275 |
| Acide carbonique. . . . | 0.670 | 0.9045 |
| Eau . . . . .           | 0.130 | 0.1715 |

ce qui fait en centièmes

|            | I    | II   | $C^{10}H^{10}O^3$ |
|------------|------|------|-------------------|
| C. . . . . | 75.2 | 75.3 | 75.5              |
| H. . . . . | 5.9  | 5.8  | 5.5               |
| O. . . . . | "    | "    | 19                |

Très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'acide sulfurique, etc., il est insoluble dans l'eau froide; mais l'eau chaude le dissout assez pour colorer en rouge le papier bleu de tournesol et l'abandonner par refroidissement sous forme de fines aiguilles très fines.

Son point de fusion est situé à  $160^{\circ}$ . Chauffé au delà de cette température, il entre en ébullition, mais finit par noircir et se décomposer.

L'acide  $\alpha$ -benzoylmésitylénique se combine facilement aux bases pour former des sels, dont plusieurs sont bien cristallisés.

Les sels de potassium et de sodium, préparés en saturant l'acide mis en suspension dans l'eau chaude par la potasse et la soude, se présentent sous forme de concrétions blanches à texture soyeuse, non déliquescentes.

*$\alpha$ -Benzoylmésitylénate d'ammonium.* — Se prépare en saturant l'acide par une solution ammoniacale; la liqueur abandonne par évaporation de petits cristaux minces et brillants, qui s'effleurissent dans le vide en perdant de l'ammoniaque.

*$\alpha$ -Benzoylmésitylénate d'argent.* — Prend naissance lorsqu'on traite une solution de sel d'ammonium, aussi neutre que possible, par du nitrate d'argent; on obtient ainsi un précipité blanc, cailléboté comme le chlorure d'argent, assez peu altérable à la lumière. Il est insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement sous forme de petites aiguilles incolores.

L'analyse de ce sel bien desséché m'a servi à déterminer la basicité de l'acide benzoylmésitylénique  $\alpha$ .

Sel d'argent employé . . . . . 0.513

Argent. . . . . 0.152

ce qui correspond en centièmes à 29,6; la théorie pour  $C^{16}H^{13}O^3Ag$  exige 29,9.

*$\alpha$ -Benzoylmésitylénate de baryum.* — Ce sel est cristallisé en longues aiguilles et renferme deux molécules d'eau, qu'il perd à 120°. On l'obtient par double décomposition.

*$\alpha$ -Benzoylmésitylénate de calcium.* — Ce sel s'obtient comme le précédent, par double décomposition; il se présente sous forme de longs filaments blancs, brillants comme de la soie.

*$\alpha$ -Benzoylmésitylénate de magnésium.* — Ce sel, dont j'ai déjà indiqué les propriétés physiques à propos de la séparation des acides benzoylmésityléniques, renferme 6 molécules d'eau, qu'il n'abandonne complètement qu'à la température de 180°.

Les sels de cuivre, de cobalt, sont également bien cristallisés.

#### PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE $\beta$ -BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

Cet acide est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante; le chloroforme, l'acétone, l'éther, la benzine, le dissolvent facilement et l'abandonnent bien cristallisé; mais ces cristaux, d'abord incolores et transparents, s'effleurissent bientôt

## 422 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

et deviennent complètement opaques après quelque temps d'exposition à l'air.

Sa température de fusion est située à 185°.

L'analyse des cristaux effleuris et bien desséchés m'a donné les résultats suivants :

|                          | I      | II     |
|--------------------------|--------|--------|
| Matière employée . . . . | 0.3315 | 0.335  |
| Acide carbonique . . . . | 0.92   | 0.9195 |
| Eau . . . . .            | 0.173  | 0.1685 |

ce qui fait en centièmes :

|             | I    | II   | C <sup>16</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> |
|-------------|------|------|------------------------------------------------|
| C . . . . . | 75.6 | 74.8 | 75.5                                           |
| H. . . . .  | 5.8  | 5.6  | 5.5                                            |
| O. . . . .  | "    | "    | 19                                             |

Cet acide se combine facilement aux bases pour donner des sels qui généralement ont peu de tendance à la cristallisation; le plus grand nombre constitue des poudres amorphes ou se présente sous forme de masses gommeuses.

L'analyse du sel d'argent m'a servi à déterminer la basicité de l'acide benzoylmésitylénique  $\beta$ .

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Sel d'argent employé . . . . | 0.5245 |
| Argent. . . . .              | 0.158  |

ce qui correspond en centièmes à 30,2; la théorie pour C<sup>16</sup>H<sup>13</sup>O<sup>2</sup> exige 29,9.

Ce sel s'obtient par double décomposition; il est blanc, insoluble dans l'eau, minéral et amorphe lorsqu'on opère sur des liqueurs froides; il se dépose en poussière cristalline lorsqu'il prend naissance dans des liqueurs tièdes.

Le sel de magnésium, qui joue un rôle important dans la saponification des acides  $\alpha$  et  $\beta$ , est extrêmement soluble dans l'eau; aussi n'est-ce qu'après une évaporation complète de ce dissolvant qu'il apparaît sous forme de masse sirupeuse.

### CONSTITUTION DES ACIDES $\alpha$ ET $\beta$ BENZOYLMÉSITYLÉNIQUES.

J'ai désigné jusqu'à présent par les lettres  $\alpha$  et  $\beta$  les deux acides benzoylmésityléniques qui se forment simultanément par l'oxydation du benzoylmésitylène au moyen du bichromate de potassium; je me propose d'indiquer maintenant la série à laquelle chacun d'eux appartient.

Comme le groupe COOH ne peut se trouver relativement

radical benzoyle que dans les positions *ortho* et *para*, il suffira de fixer cette position pour l'un des deux acides, et l'autre se trouvera en même temps complètement défini.

Si l'on remarque que la série *ortho* se distingue des deux autres par des phénomènes de condensation interne, auxquels donnent lieu ses composés sous l'action des déshydratants, on peut prévoir que l'un des deux acides benzoylmésityléniques, en perdant une molécule d'eau, doit conduire à une quinone particulière et donner la réaction



L'expérience vérifie complètement ces prévisions théoriques; les deux acides, chauffés dans des conditions identiques avec de l'anhydride phosphorique, se comportent d'une façon toute différente.

L'acide  $\alpha$  se résinifie et ne donne pas trace de produit sublimable; l'acide  $\beta$ , au contraire, donne naissance à un produit jaune citron, qui se sublime en longues aiguilles flexibles et légères.

Ce composé est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; dissous dans un mélange d'acétone et de chloroforme, il cristallise sous forme de prismes aciculaires jaune plus ou moins clair, suivant les conditions de la préparation.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, obtenu par la poudre de zinc dans une solution de potasse, il donne une coloration rouge caractéristique.

Composition :

|                          | I      | II     |
|--------------------------|--------|--------|
| Matière employée . . . . | 0.289  | 0.3415 |
| Acide carbonique . . . . | 0.8585 | 1.0175 |
| Eau . . . . .            | 0.1405 | 0.163  |

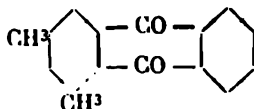
ce qui fait en centièmes

|            | I   | II   | $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^2$ |
|------------|-----|------|----------------------------------------|
| C. . . . . | 81  | 81.2 | 81.3                                   |
| H. . . . . | 5.4 | 5.3  | 5.08                                   |
| O. . . . . | "   | "    | 13.62                                  |

Ce produit constitue donc une nouvelle quinone, une *diméthyl-anthraquinone* non symétrique, et l'acide  $\beta$ , dont elle dérive, se trouve dès lors nettement défini comme appartenant à l'*ortho*-série.



La constitution de cet acide étant connue, la position des pements méthyles de la quinone est par le fait déterminée et être représentée ainsi :



La diméthylantraquinone, dont je viens d'indiquer la tation synthétique, est identique par toutes ses propriétés ques, aspect, couleur, solubilité égale dans les dissolvants de fusion, etc., à la diméthylantraquinone  $\beta$ , dérivant du thylanthracène  $\beta$  obtenu par voie pyrogénée. La constitut cet hydrocarbure est par le fait nettement déterminée et pe représentée comme je l'ai indiqué dans une note précédén

Notes de laboratoire; par M. R. ENGEL.

A. Sur le sulfocyanate de guanidine. — Ayant préparé ( matière première des sels de guanidine une certaine quan sulfocyanate de guanidine, j'ai fait sur ce sel les quelques vations suivantes :

1° Il n'est pas déliquescent, comme l'indiquent les ouv mais il est très soluble dans l'eau, et est onctueux au touc

2° 100 parties dissolvent :

A 0°, 73 parties de sulfocyanate de guanidine.

A 15°, 134,9 parties.

La solubilité du sulfocyanate de guanidine croît donc r ment avec la température. A l'ébullition elle est illimitée point d'ébullition du liquide bouillant dépasse bientôt le p fusion du sel qui est 120°.

3° En se dissolvant dans l'eau, le sulfocyanate de gu détermine un abaissement considérable de la températu l'eau à 30°, 5 est ramenée à 4° en se saturant de sulfocya guanidine. De l'eau à 15°, 5 descend à 3°, la solubilité étant moindre à cette température.

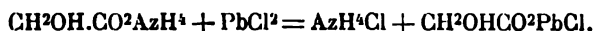
B. Sur le chloroglycolate de plomb. — Jazukowitsch a un chloroglycolate de calcium  $\text{CH}^2\text{OH.CO}^2\text{CaCl}$  (*Zeits. Pharm.*, 1864-1882). On sait également qu'en décomposant monochloracétique par l'oxyde de mercure il se forme un binaison d'acide glycolique et de chlorure mercurique



(1) *Bull. Soc. chim.* t. 44, p. 182.

Ayant eu, dans une recherche, à débarrasser de chlorure de zinc un liquide contenant un ou plusieurs acides organiques, je fis bouillir ce liquide avec de l'oxyde de plomb. J'obtins un corps que l'analyse me démontra être du chloroglycolate de plomb  $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CO}^2\text{PbCl}$ . L'acide glycolique se trouvait, en effet, parmi les acides contenus dans le liquide.

Le chloroglycolate de plomb est extrêmement facile à préparer. Pour cela, il suffit de neutraliser de l'acide glycolique par de l'ammoniaque et d'y ajouter du chlorure de plomb fraîchement précipité et bien lavé. Le glycolate ammonique dissout de grandes quantités de chlorure de plomb. La réaction est exprimée par la formule :



Lorsque la dissolution de glycolate ammonique est concentrée, il arrive un moment où le chlorure de plomb qu'on ajoute par petites portions se dissout moins rapidement par l'agitation. Des stries blanches se forment sur les parties du verre que touche l'agitateur. A ce moment on arrête l'addition de chlorure de plomb, et au bout de quelques instants il se fait au sein du liquide un abondant précipité de chloroglycolate de plomb.

Lorsque la dissolution de glycolate ammonique est plus étendue, elle abandonne, par l'évaporation spontanée, le chloroglycolate de plomb en belles aiguilles groupées en étoiles.

Le précipité lavé et séché à l'air est anhydre. Il ne perd rien à 100°. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

|                                      | Trouvé  |         | Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Pb}.\text{Cl}$ . |
|--------------------------------------|---------|---------|--------------------------------------------------------------------|
|                                      | I       | II      |                                                                    |
| Pb. . . .                            | 64.92 % | 65.05 % | 65.19 %                                                            |
| Cl. . . .                            | 11.38   | 11.27   | 11.18                                                              |
| $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ . . | 23.70   | 23.68   | 23.62                                                              |
| (par différence)                     |         |         | 99.99                                                              |

Pour éviter une décomposition possible par l'eau, le précipité avait été lavé le moins possible ; d'où le léger excès de chlore.

C. *Sur le cyanacétate de manganèse.* — Le cyanacétate de manganèse n'a pas été décrit. Il est en beaux cristaux renforçant deux molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°.

#### ANALYSES :

Dosage de l'eau :

| Poids de la substance. | Perte à 100° | Perte p. % |          |
|------------------------|--------------|------------|----------|
|                        |              | Trouvée    | Calculée |
| 0.862                  | 0.120        | 13.9       | 13.8     |

Dosage du manganèse dans le sel hydraté :

|       | Manganèse. | Trouvé. | Calculé. |
|-------|------------|---------|----------|
| 0.513 | 108.12     | 21.07   | 21.2     |

Dosage du manganèse dans le sel anhydre (pour contrôle) :

|       | Manganèse. |      |      |
|-------|------------|------|------|
| 0.710 | 0.172      | 21.2 | 21.6 |

La composition de ce sel est donc bien représentée par la formule  $\text{CH}^2(\text{CAz.CO})\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

D. *Expérience de cours sur la production de l'ozone l'oxydation lente du phosphore.* — On sait que l'air atmosphérique ne donne d'ozone en présence du phosphore qu'à d'une certaine température. Schœnbein, d'après une communication de M. Becquerel (*C. R.*, t. 30, p. 13) avait observé dans l'air humide à 0° il ne se forme pas d'ozone ; la formation commence à être sensible à 6 ou 8°. Leeds (*Ann. chem. Phys.* 198, 30) est arrivé aux mêmes résultats que Schœnbein.

Blondlot au contraire (*C. R.*, 60, 351) prétend que si la température n'atteint pas rigoureusement 12° il n'y a plus formation d'ozone.

Cette discordance entre les résultats de Blondlot d'une part et ceux de Schœnbein et de Leeds d'autre part peut s'expliquer par le mode opératoire de Blondlot, qui faisait passer un courant d'air lent dans un tube de verre rempli de fragments de phosphore. Or l'ozone de l'air se détruit en présence du phosphore (Williamson, *Ann. pharm.*, 61, 13), et il est bon pour la production de l'ozone, ou bien d'employer peu de phosphore (Williams) ou bien de faire passer sur le phosphore un courant très lent d'air. Plus le courant est lent, moins il se produit d'ozone (Blondlot et Pierre).

Quoi qu'il en soit de cette interprétation des résultats de Blondlot, c'est entre 6 et 7°, à la pression de 760, que la production d'ozone cesse d'avoir lieu lorsqu'on expose du phosphore à l'air. C'est cette même température que Joubert (Thèse de sciences) indique comme celle à laquelle le phosphore cesse de brûler dans l'air.

Il est facile de montrer par l'expérience de cours suivante que cette température de 6 à 7° ne limite la production de l'ozone que dans l'air à la pression atmosphérique.

Pour cela, on place un vaso contenant un fragment de

phore et fermé par un obturateur de verre dans un second vase rempli de glace pilée. Lorsque la température du vase intérieur s'est suffisamment abaissée, on place le tout sur la platine d'une machine pneumatique. On enlève l'obturateur au moment de recouvrir la platine de sa cloche dans laquelle on a suspendu quelques papiers ozonométriques. Dans ces conditions le phosphore ne luit pas dans l'obscurité, et les papiers ne se colorent pas ; mais vient-on à diminuer la pression, aussitôt les papiers manifestent la formation d'ozone, en même temps que, dans l'obscurité, on aperçoit les lueurs phosphorescentes.

**Analyse de la staurotide ; par M. COLORIANO.**

Ce minéral est un silicate d'alumine et de fer, le fer étant considéré comme existant tout entier, soit à l'état de sesquioxyde, soit à l'état de protoxyde, suivant les auteurs qui ont travaillé sur ce sujet.

Le dernier travail fait sur la staurotide est celui de M. Lecharrier, qui a trouvé le fer sous les deux états, mais sans déterminer les proportions de chacun d'eux ; c'est cette détermination qui a fait l'objet de mon travail.

La staurotide sur laquelle j'ai opéré est celle du Saint-Gothard, la seule qui ait donné des résultats concordants, parce qu'il était possible de l'avoir à peu près pure par des triages mécaniques.

Les cristaux d'un rouge foncé sont disséminés dans un mica-schiste talqueux avec du distène, du grenat, etc.

Pour enlever les matières schisteuses adhérentes, fragments et cristaux ont été mis dans l'acide fluorhydrique étendu, qui est sans action sur eux ; après les avoir lavés, j'ai fait le triage à la loupe.

La substance finement porphyrisée a été chauffée en tube clos à 210° avec 9 centimètres cubes d'acide sulfurique et 6 centimètres cubes d'eau pour 1 gramme de substance, et le dosage du protoxyde de fer a été fait par une liqueur titrée de permanganate de potassium.

Dans trois attaques faites, j'ai trouvé pour cent :

9.13, 9.91 et 10.05

de protoxyde de fer.

Dans la première attaque, j'ai fait l'analyse complète en dosant

les autres éléments par les méthodes ordinaires, et on a trouvé :

|       |                                           |
|-------|-------------------------------------------|
| 9.13  | protoxyde de fer,                         |
| 6.83  | sesquioxyde de fer,                       |
| 54.20 | alumine,                                  |
| 27.38 | silice,                                   |
| 1.43  | eau (dosée par la méthode qui va suivre). |
| <hr/> |                                           |
| 98.97 |                                           |

Après cela, j'ai voulu constater si la staurotide contenait de l'eau. J'ai essayé de la doser en même temps que le protoxyde de fer, en faisant passer un courant d'oxygène sec sur la substance contenue dans une nacelle en porcelaine chauffée au rouge, dans un tube en verre de Bohême, préalablement desséché. J'ai vérifié d'abord que l'oxygène était absolument sec, en faisant passer le courant pendant trois heures dans un tube à ponce sulfurique taré ; le poids du tube n'a pas varié. La substance contenue dans la nacelle a été introduite dans le tube de Bohême, à l'extrémité duquel on adapte le tube à ponce sulfurique taré, la substance commence par perdre son eau puis elle se peroxyde. L'augmentation de poids du tube absorbant donne le poids de l'eau contenue dans la substance. La quantité de protoxyde se détermine en faisant l'oxygène fixé sur la substance. Pour déterminer le poids de l'oxygène fixé, on retranche du poids de la substance peroxydée le poids de la substance primitive diminué du poids de l'eau.

Par cette méthode, j'ai trouvé que dans 100 de substance il y a : 1.432 d'eau et 9.21 de protoxyde de fer.

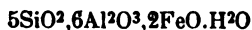
En réduisant la substance tout à fait peroxydée par un courant d'hydrogène au rouge, j'ai dosé la totalité du fer, en calculant la quantité de peroxyde correspondante à la perte d'oxygène par l'hydrogène. Dans deux analyses faites, j'ai trouvé 17.43 de peroxyde de fer. J'ai peroxydé de nouveau par un courant d'oxygène au rouge et j'ai eu 17.51 de peroxyde de fer.

Les autres éléments ont été dosés par les méthodes ordinaires.

Les résultats de ces analyses sont :

|        |                                |       |                                |         |                                |
|--------|--------------------------------|-------|--------------------------------|---------|--------------------------------|
|        |                                | 9.13  | FeO                            | Théorie |                                |
| 17.50  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.83  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.42   | FeO                            |
| 53.87  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 54.20 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 56.98   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 27.97  | SiO <sub>2</sub>               | 27.38 | SiO <sub>2</sub>               | 27.93   | SiO <sub>2</sub>               |
| 1.43   | H <sub>2</sub> O               | 1.43  | H <sub>2</sub> O               | 1.67    | H <sub>2</sub> O               |
| <hr/>  |                                | <hr/> |                                | <hr/>   |                                |
| 100.77 |                                | 98.97 |                                | 100.00  |                                |

Je propose, sous toutes réserves, comme formule représentant la composition de la staurotide, la formule suivante :



Je suppose que la staurotide, au moment de sa formation, a été un silicate d'alumine et de protoxyde de fer dont une partie a été peroxydée ensuite par l'action de l'air.

Travail fait dans le laboratoire de M. Friedel; juin 1885, Paris.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

**Notice préliminaire sur le déplacement du chlore par le brome dans le chlorure d'argent; par M. T. S. HUMPIDGE (1).**

L'auteur cite quatre expériences qui tendraient à prouver que le déplacement du chlore par le brome dans le chlorure d'argent augmente avec la température et avec la durée de sa réaction. Il affirme en outre que cette substitution répond à une absorption de chaleur et se trouve par conséquent en désaccord avec le principe du travail maximum.

Les expériences en question étant postérieures aux recherches beaucoup plus complètes que MM. Potilitzine (2) et Berthelot (3) ont faites sur le même sujet et ce dernier savant ayant établi que la somme des réactions qui se développent dans l'attaque des chlorures par le brome est exothermique, il est à souhaiter que l'auteur poursuive ses recherches, comme il en exprime l'intention, et rectifie, s'il y a lieu, les erreurs de fait qu'il a pu commettre.

T. S.

**Sur l'électrolyse des dissolutions de phénol au moyen d'électrodes de charbon et de platine; par MM. BARTOLI et PAPA-SOGLI (4).**

Par l'électrolyse de dissolutions de phénols dans l'eau renfermant de l'hydrate de sodium, au moyen d'électrodes en charbon de cornue et en platine, on obtient, entre autres corps, un acide soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 93°. Le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1838.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1308.

(3) *Bull. soc. chim.* t. 39, p. 59, et t. 43, p. 272.

(4) *Gazzetta chimica italiana*, t. 11, p. 90.

sel d'ammonium de cet acide est cristallin; il réduit à chaud le pour de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal, en donnant un miroir d'argent métallique; en un mot, cet acide jouit de propriétés fortement réductrices. La formule est  $C^7H^6O^4$ , c'est-à-dire celle d'un acide *dioxybenzoïque*.

Par l'électrolyse de dissolutions alcalines de phénol aux électrodes positives en charbon de cornue, ce dernier est grégé; le dépôt renferme une grande quantité de mellogène, c'est-à-dire de ce corps et de l'acide  $C^6H^6O^4$  mentionné ci-dessus forme un composé A, de nature acide, qui précipite en ajoutant un acide minéral, et qui, traité par l'acide nitrique, fournit l'acide picrique. Ce corps paraît avoir pour formule  $C^{23}H^{10}O^{15}$ . Soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau acidulée, le corps A se scinde en deux acides réduisant la liqueur de Fehling. L'un B est solide, infusible, a pour formule  $C^{44}H^{30}O^{15}$ , insoluble dans l'eau et dans l'éther; l'autre C, fond à 100°, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et a pour formule  $C^{24}H^{20}O^8$ . B et C dérivent de la fixation de 1 molécule sur A.

En électrolysant dans d'autres conditions des dissolutions de phénol dans l'hydrate de sodium au moyen d'électrodes de charbon de cornue, on obtient un corps  $\alpha$  ayant pour formule  $C^{29}H^{10}O^{15}$ , qui, bouilli avec de l'eau acidulée, se scinde en deux corps que les auteurs nomment  $\beta$ , ayant pour formule  $C^{17}H^{10}O^5$ , fusible à 75°, et  $\gamma$ , fusible à 75°, ayant pour formule  $C^{12}H^{10}O^3$ ;  $\alpha$  présente plus grandes analogies avec A et B, et  $\gamma$  avec B et C. g.

**Sur la couleur des combinaisons chimiques considérée comme une fonction des poids atomiques des éléments constituants** par M. Thomas CARNELLEY (1).

Les développements théoriques, ainsi que les tableaux justificatifs contenus dans ce mémoire, ne sauraient être résumés sans devenir incompréhensibles; nous devons donc nous borner à mentionner le titre de ce travail. T. 1

**Relation entre les poids moléculaires et les vitesses de vaporisation des liquides** par H. C. SCHALL (2).

Ce mémoire n'étant pas susceptible d'être analysé, nous nous bornerons à indiquer les résultats suivants obtenus par l'auteur.

1° Lorsqu'on vaporise chaque liquide dans un espace enve-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2151.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2199.

d'une atmosphère de sa propre vapeur, les durées de vaporisation de poids égaux de divers liquides sont inversement proportionnelles à leurs poids moléculaires.

2° Les chaleurs de vaporisation varient proportionnellement aux durées de vaporisation.

3° Les poids moléculaires des acides acétique et formique liquides, considérés à leur température d'ébullition, sont respectivement égaux à 89,8 et à 69.

T. S.

---

### CHIMIE MINÉRALE.

---

Sur les alliages de cobalt et de cuivre; par M. G. GUILLEMIN (1).

Les alliages de cobalt et de cuivre possèdent une ductilité, une malléabilité et une ténacité remarquables. On les obtient en fondant les deux métaux sous un flux d'acide borique et de charbon de bois.

Les alliages étudiés par l'auteur renfermaient de 1 à 6 0/0 de cobalt. Ils se forgent, s'étirent et se laminent comme le cuivre, mais sont plus tenaces (rupture : 25 à 36 kilogr. par millimètre carré).

Le prix du cobalt, actuellement de 32 francs le kilogramme, deviendrait abordable si l'usage de ce métal se généralisait.

P. A.

Action de l'hydrate de plomb et de l'oxyde d'argent sur le pentasulfure de sodium et l'hyposulfite de sodium; par M. A. GUTTMER (2).

Les expériences ci-dessous ont été entreprises pour établir la constitution des pentasulfures et des hyposulfites et ont conduit à ce résultat que ni les uns ni les autres ne peuvent être envisagés comme des *thiosulfates* (par exemple comme  $\text{Na}^2\text{SS}^4$  et  $\text{Na}^2\text{SSO}^3$  correspondent à  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ ).

L'hydrate de plomb réagit intégralement à froid sur une solution de pentasulfure de sodium en donnant de la soude caustique, du sulfure de plomb et du soufre libre, c'est-à-dire que le pentasulfure se comporte comme  $\text{Na}^2\text{S} + \text{S}^4$ , tandis qu'il aurait dû se former du sulfate de sodium si  $\text{Na}^2\text{S}^4$  se comportait comme un thiosulfate. A chaud, le résultat est le même; il se forme seule-

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 101, p. 433.

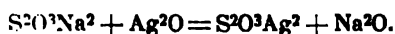
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 226, p. 232 à 241.



ment un peu d'hyposulfite, par suite d'une réaction second

L'oxyde d'argent agit comme l'hydrate de plomb; néanmoins il y a un peu d'acide sulfurique de produit. Cette formation due à l'action de  $\text{Ag}^2\text{O}$  sur le soufre divisé, mis en liberté, observe la même formation en faisant agir  $\text{Ag}^2\text{O}$  sur la fleur de soufre bien lavée.

La solution d'hyposulfite de sodium est très légèrement acide. Cette réaction devient très forte après l'action de l'hydrate de plomb ou de  $\text{Ag}^2\text{O}$ . Ce dernier agit suivant l'équation :



Le titrage n'accuse que la moitié de la soude indiquée par cette réaction, par suite de la production de l'hyposulfite de sodium  $\text{S}^2\text{O}_3\text{NaAg}$ . C'est à peine s'il se forme une trace d'acide sulfurique, par suite de la décomposition de ce sel à l'ébullition.

ED.

**Essais de synthèse de l'anhydride iodique depuis les éléments**  
par M. K. WEHSARG (1).

D'après M. Thomsen, l'anhydride iodique étant formé, à partir de l'iode et l'oxygène, avec un dégagement de + 44,860 calories, on devrait s'attendre à voir ce corps prendre naissance par l'union directe de ses éléments. M. Berthelot a tenté des essais infructueux en vue de la réalisation de cette synthèse (*Comptes rendus*, t. 84, p. 1408).

L'auteur a repris ces essais en ajoutant l'intervient l'éponge de platine et de l'amianté platiné; mais, bien qu'il ait opéré à diverses températures maintenues parfaitement constantes, depuis 192° jusqu'au rouge sombre, il lui a été impossible de constater la formation de la moindre trace d'anhydride iodique. Il est peu probable, d'ailleurs, que cette union directe de l'iode et de l'oxygène puisse s'effectuer à des températures plus élevées, puisque l'anhydride iodique se décompose vers 300° et les composés iodés inférieurs de l'iode à des températures encore plus basses.

T. S.

**Sur l'oxydation de l'iode dans la nitrification naturelle**  
par M. A. MUNTZ (2).

Pour expliquer la présence de l'acide iodique dans le nitrate de soude naturel, l'auteur a recherché si l'organisme qui produit le nitrate agit sur l'iode.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2896.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1136.

la nitrification ne pourrait, par entraînement, oxyder également l'iode, qui se présente ordinairement dans la nature sous forme non oxydée.

A cet effet, de l'iodure de potassium a été introduit dans un milieu nitrifiant, et la présence de l'acide iodique, l'opération terminée, a pu être constatée avec certitude. La terre nitrée des tropiques donne une action plus rapide que le terreau de nos contrées (1).

P. A.

Sur la préparation de l'acide arsénique ; par M. A. JOLY (2).

C'est avec raison que, sur les indications de M. Em. Kopp, on prépare dans l'industrie l'acide arsénique, au moyen de l'acide azotique dilué ( $d = 1,35$ ). En effet, il existe plusieurs combinaisons d'acide arsénieux et d'acide arsénique, dans les proportions de  $3/2$ ,  $2/1$  et  $1/1$ , combinaisons dédoublables par l'eau. Ces produits sont très nettement cristallisés, mais ne peuvent se former quand on emploie l'acide azotique dilué.

P. A.

Sur les oxychlorures d'aluminium ; par MM. P. HAUTEFEUILLE et A. PERREY (3).

Ne pouvant réussir à souder directement l'alumine au chlorure d'aluminium, les auteurs ont imaginé de combiner directement les éléments de l'alumine avec le chlorure d'aluminium. Et en effet, si on fait passer sur de l'aluminium chauffé dans un tube un mélange d'oxygène et de chlorure d'aluminium, le métal devient incandescent et on peut continuer la réaction sans le secours de la chaleur. Ce composé ainsi formé se présente sous la forme d'une masse feuilletée, très nettement cristalline, s'émiettant, sous le choc, en parcelles translucides.

La proportion de chlore et d'oxygène dans le composé varie avec la température de la réaction ; l'oxygène est plus abondant dans les produits formés à haute température. On n'a point affaire à un mélange de  $Al_2O_3$  et de  $Al_2Cl_6$ , car le corps est entièrement soluble dans les alcalis ou les acides très dilués. On obtient des composés analogues en faisant passer un mélange de chlore et d'oxygène sur l'aluminium.

P. A.

(1) Le brome et peut-être le chlore subissent la même oxydation (*Comptes rendus*, 1885, t. 101, p. 248).

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1221.

(3) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1219.

**Sur la formation de l'hydrate de**  
par **M. J. VILLE** (

On obtient facilement l'hydrate de zinc le carbonate de zinc neutre ou basique. On doit employer exactement le double nécessaire pour déplacer le zinc.

Le procédé le plus simple pour préparer consiste à faire agir l'acide carbonique en présence de l'eau.

Suivant la concentration de la liqueur mères, les prismes se trouvent plus ou moins sous l'aspect d'octaèdres aplatis et tronqués.

**Sur la formule de la thorine ; par**

Pour vérifier si la thorine a pour formule  $\text{ThO}$ , l'auteur a cherché d'abord si elle donnait, avec le phosphore, le phosphate  $\text{XO}_3$ ,  $\text{Ph}^2\text{O}_3$  (Hautefeuille et Marguerite) ou le métaphosphate par le chlorure de phosphore. On a obtenu des cristaux orthorhombiques (le phosphate cristallise en octaèdres). En outre, l'analyse donne la formule  $\text{ThO}$ ,  $\text{Ph}^2\text{O}_3$  ou  $\text{ThO}_2$ ,  $2\text{PhO}_3$ .

D'autre part, la densité de vapeur prise dans l'appareil Meyer (atmosphère d'azote bouillant), a été trouvée de 5,90, — 7,04, qui se rapprochent beaucoup de 6,48 qui correspond à la formule  $\text{ThO}$ . ( $\text{Th} = 58,1$  pour  $\text{O} = 8$ ).

**Sur la décomposition de l'hydrogène sulfuré en présence d'air ; par M. G.**

M. Weldon a émis l'idée qu'on pourrait utiliser le soufre de l'hydrogène sulfuré par l'eau et l'oxygène régénérant les corps oxydants. La réaction finale serait alors  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

L'auteur a essayé sans succès de transformer la majeure partie du soufre (70/100) se transformant en acide sulfurique.

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 101, p. 375.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 101, p. 210 et

(3) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 25

---

CHIMIE ANALYTIQUE.

---

**Sur le dosage rapide de l'azote total ; par M. A. HOUZEAU (1).**

On peut doser, d'un seul coup et avec beaucoup d'exactitude, l'azote à l'état organique, ammoniacal ou nitrique, par le procédé suivant, pour les détails duquel nous renvoyons au mémoire original.

Pour transformer l'acide azotique en ammoniacque, on emploie le mélange connu d'acétate et d'hyposulfite de soude. On ajoute de la chaux sodée sur ce mélange mis au fond du tube, puis la matière mélangée de ces deux sels et de chaux sodée, enfin on termine par de la chaux sodée seule. On chauffe à la manière ordinaire.

L'ammoniaque qui se dégage est recueillie dans un tube à boules Will, ou plus simplement dans un flacon renfermant de l'eau et on la neutralise au fur et à mesure par un acide titré.

P. A.

**Sur les dosages électrolytiques ; par M. J. WIELAND (2).**

L'auteur s'est occupé de contrôler, au point de vue de leur exactitude et de leur réalisation pratique, les nombreuses méthodes de dosages électrolytiques qui ont été proposées dans ces dernières années, et il fait connaître les premiers résultats de ses recherches.

Le dosage du fer s'effectue très bien en solution oxalique d'après la méthode indiquée par M. Classen (3) ; on obtient un dépôt compact d'un gris d'acier.

Pour doser le manganèse on peut électrolyser l'oxalate manganosopotassique ; mais ce procédé laisse à désirer, car le bioxyde de manganèse qui se dépose au pôle positif retient toujours un peu de potasse, et l'électrode négative se recouvre également d'un enduit noir qui n'est pas du bioxyde absolument pur, puisqu'il se dissout partiellement et avec effervescence dans l'acide sulfurique étendu. On obtient, au contraire, des résultats satisfaisants en opérant en liqueur sulfurique, comme l'a proposé

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1445.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1611.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 11, p. 1625. — *Bull. soc. chim.*, t. 37, p. 183.

M. Riche (1) : le bioxyde se dépose alors, le lavage ne présente pas de difficulté. L'électrolyse peut occasionner une perte de bion.

M. Classen prétend *séparer le fer* dissolvant la solution de ces deux métaux, en excès d'oxalate ammonique ou potassique, la séparation du fer sur l'électrode négative, totale avant que le manganèse ne commence à former de peroxyde, au pôle positif. L'au résultats satisfaisants, bien qu'il ait suivi les formules par M. Classen et qu'il ait fait varier l'intensité du courant ainsi que les quantités de fer et de manganèse : le peroxyde de manganèse se dépose en quantités notables d'oxyde fer.

Le procédé de M. Classen peut également servir à la *séparation du fer et de l'aluminium*, mais il est toujours trop élevé de plusieurs milligrammes entraîne un peu d'aluminium au pôle négatif.

Le dosage du *plomb* en solution alcoolique de MM. Parodi et Mascazini (2), donne des résultats très précis en opérant en liqueur, par suite de l'extrême oxydabilité du plomb, qui présente sa dessiccation. On obtient des résultats très précis en opérant en liqueur, par suite de l'extrême oxydabilité du plomb, qui présente sa dessiccation. On obtient des résultats très précis en opérant en liqueur, par suite de l'extrême oxydabilité du plomb, qui présente sa dessiccation.

Une solution oxalique de *cadmium*, se dépose sur l'électrode négative, pendant thermo-électrique de 0,4 ampère, pour le cadmium qui s'oxyde facilement pendant la dessiccation. L'intensité du courant à 0,05 ampère, on obtient un dépôt compact, surtout si la proportion est de 0,3. Avec des courants plus forts le cadmium peut être dosé électrolytiquement en solution de chlorure de cadmium (Beilstein et Jawein), ou bien en solution d'acide (Luckow, Smith).

Le dosage du *bismuth* présente de grandes difficultés, à cause de la tendance du métal à se déposer sous forme de sels basiques. Le dépôt

(1) *Comptes rendus*, t. 85, p. 226. — *Bull.*

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 8, p. 6 et 2

soumet à l'électrolyse la solution de son oxalate double ou sa solution nitrique, sous l'influence de courants très faibles (0,01 à 0,05 ampère), mais la précipitation du métal s'effectue alors très lentement.

T. S.

**Sur la détermination d'acide sulfurique libre dans le vinaigre ;**  
par M. B. KOHNSTEIN (1).

On additionne 100 cent. cubes de vinaigre avec une quantité de magnésie telle que la saturation soit complète ; on filtre, on évapore et on calcine de 25 à 30° de liquide filtré. En calcinant à une température peu élevée, les sels organiques sont entièrement transformés en carbonate, tandis que le sulfate de magnésie reste inaltéré. On reprend par l'eau chargée d'acide carbonique, on filtre et on lave le précipité. On dose la magnésie dans le liquide filtré et on en déduit la quantité d'acide sulfurique libre contenu dans le vinaigre. Si cette substance renferme des sels magnésiens, on en détermine d'avance la teneur et on déduit le chiffre trouvé du chiffre précédent.

G. DE B.

**Sur l'analyse des matières tannantes ;** par MM. KOHNSTEIN  
et SIMOND (2).

Il est très important de connaître la teneur en acides libres des matières tannantes. Les auteurs proposent de les doser à l'état de sels magnésiens. On additionne la dissolution des tannins d'un excès de magnésie. Le tannin est entièrement précipité à l'état de tannate ; on filtre et on dose la magnésie dans le liquide filtré avec le phosphate de soude.

D'un autre côté, on dose la magnésie que renferme l'extrait en l'incinérant et en précipitant la dissolution chlorhydrique des cendres par le phosphate de soude.

Les acides contenus dans les extraits tannants peuvent être rangés en trois catégories : les acides organiques volatils (acétique, butyrique, etc.), les acides non volatils (lactique) et les acides minéraux (sulfurique). On distille 100<sup>cc</sup> d'extrait avec la vapeur d'eau et on dose les acides dans le liquide distillé.

D'autre part, on dose l'acidité organique totale en saturant par la magnésie et en calcinant le liquide filtré. Le sulfate de magnésie reste inaltéré ; on reprend par l'eau qui dissout ce sel ;

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 256, p. 128.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 256, p. 38.

le carbonate est repris par l'acide chlorhydrique par les méthodes usuelles et on dose le phosphate. Les chiffres trouvés sont satisfaisants.

**Sur le dosage de l'ortho- et de la para-toluidine : par M. G. L.**

Dans l'absence d'une méthode sûre pour séparer l'ortho- et la paratoluidine, l'auteur s'est efforcé de montrer que si on n'atteindrait pas le but au moyen de la densité. L'orthotoluidine est en effet beaucoup plus lourde que son isomère de la p. série. On peut donc, à l'aide d'un picnomètre, soit avec un aréomètre, soit avec un densimètre, la séparer. Une différence de densité de 0.0007 de paratoluidine. Il faut tenir rigueur de la température, car la dilatation, pour un seul degré, est de 0.0007, soit une différence de 7 0/0. Chacun est muni d'un thermomètre divisé en cinq degrés.

Si donc la température d'observation est de 15°, on devra ajouter ou retrancher aux chiffres trouvés, 0.0008 par degré, si la densité est inférieure à 1.0007 par degré si la densité est inférieure aux chiffres donnés par l'auteur :

| Densité à 15°<br>par rapport<br>à l'eau à 15°. | Teneur<br>en o. toluidine<br>%. | Densité<br>par<br>à l'eau |
|------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 1.0037                                         | 100                             | 1                         |
| 1.0036                                         | 99                              | 1                         |
| 1.0035                                         | 98                              | 1                         |
| 1.0034                                         | 97                              | 1                         |
| 1.0033                                         | 96                              | 1                         |
| 1.0032                                         | 95                              | 1                         |
| 1.0031                                         | 94                              | 1                         |
| 1.0030                                         | 93.5                            | 1                         |
| 1.0029                                         | 92.5                            | 1                         |
| 1.0028                                         | 91.5                            | 1                         |
| 1.0027                                         | 91                              | 1                         |
| 1.0026                                         | 90                              | 1                         |
| 1.0025                                         | 89.5                            | 1                         |
| 1.0024                                         | 88.5                            | 1                         |

(1) *Chemische Industrie*, 1885, p. 74.

| Densité à 15°<br>par rapport<br>à l'eau à 15°. | Teneur<br>en o. toluidine<br>%. | Densité à 15°<br>par rapport<br>à l'eau à 15°. | Teneur<br>en o. toluidine<br>%. |
|------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1.0009                                         | 77                              | 0.9982                                         | 56                              |
| 1.0008                                         | 76                              | 0.9981                                         | 55                              |
| 1.0007                                         | 75                              | 0.9980                                         | 54.5                            |
| 1.0006                                         | 74                              | 0.9979                                         | 54                              |
| 1.0005                                         | 73                              | 0.9978                                         | 53                              |
| 1.0004                                         | 72.5                            | 0.9977                                         | 52.5                            |
| 1.0003                                         | 72                              | 0.9976                                         | 51.5                            |
| 1.0002                                         | 71                              | 0.9975                                         | 51                              |
| 1.0001                                         | 70                              | 0.9974                                         | 50                              |
| 1.0000                                         | 69                              |                                                |                                 |
| 0.9999                                         | 68.5                            | Densité à 20°<br>par rapport<br>à l'eau à 15°. |                                 |
| 0.9998                                         | 68                              |                                                |                                 |
| 0.9997                                         | 67                              |                                                |                                 |
| 0.9996                                         | 66.5                            | 0.9939                                         | 50                              |
| 0.9995                                         | 65.5                            | 0.9938                                         | 49.5                            |
| 0.9994                                         | 65                              | 0.9937                                         | 48.5                            |
| 0.9993                                         | 64                              | 0.9936                                         | 48.0                            |
| 0.9992                                         | 63                              | 0.9935                                         | 47.5                            |
| 0.9991                                         | 62                              | 0.9934                                         | 46.5                            |
| 0.9990                                         | 61.5                            | 0.9933                                         | 46                              |
| 0.9989                                         | 61                              | 0.9932                                         | 45                              |
| 0.9988                                         | 60                              | 0.9931                                         | 44.5                            |
| 0.9987                                         | 59                              | 0.9930                                         | 44                              |
| 0.9986                                         | 58.5                            | 0.9929                                         | 43                              |
| 0.9985                                         | 58                              | 0.9928                                         | 42                              |
| 0.9984                                         | 57.5                            | 0.9927                                         | 41                              |
| 0.9983                                         | 56.5                            | 0.9926                                         | 40                              |

Pour la détermination des produits plus riches en paratoluidine qui sont pâteux ou solides à la température ordinaire, on en litonne une quantité déterminée d'une quantité également déterminée d'une toluidine riche en ortho à composition connue. Il est alors facile par un simple calcul de déduire des résultats trouvés la composition de la toluidine examinée.

Cette méthode, il va sans dire, ne s'applique qu'aux mélanges qui ne renferment ni aniline, ni xylidine (1). G. DE. B.

) La méthode que préconise M. Lunge est en effet d'une simplicité très grande. Elle a toutefois le désavantage d'exiger une grande quantité de produit. Nous croyons en outre qu'il s'est trop avancé en affirmant qu'il n'existe une bonne méthode de dosage de l'ortho- et de la paratoluidine. Nous



**Sur la recherche de la fuchsine acid  
dans l'extrait d'orseille ; par M.**

On fait bouillir le produit à analyser quantité d'eau, de manière à avoir une liq. On additionne une petite quantité du l. tube à essai, d'aldéhyde benzoïque ; on ét. stanneux et de l'acide chlorhydrique e. dant quelques minutes. Si l'extrait ne acide, la couche inférieure reste incol.

avons eu souvent l'occasion de nous servir de modifiée par Lorenz, et nous avons obtenu d'ex. prenne certaines précautions.

Cette méthode paraissant peu connue, nous manière d'opérer. (V. également : Wurtz, *Dic* p. 477.)

On dissout 4 grammes d'acide oxalique dans cool mais pouvant renfermer de l'eau. D'autre paratoluidine absolument pure dans 250<sup>cc</sup> d'éth. oxalique on prend 25<sup>cc</sup> de la dissolution de par. à 0.1 de substance, et on ajoute peu à peu la d. lution de paratoluidine renfermée dans un p. Lorsque la fin de la réaction approche, on ajo. de tournesol et on agite ; lorsqu'il rougit au be. lité de la paratoluidine est unie à l'acide oxaliqu. tif rougit le papier de tournesol. Il faut av. ajouter environ 20 à 25<sup>cc</sup> de la solution oxalique procéder au dosage du mélange d'ortho- et de. tement de la même façon ; en effet, l'oxalate. dans l'éther, rougit le papier de tournesol tou.

Pour obtenir des résultats exacts, il est indi. précautions, notamment d'employer de l'éther et un papier de tournesol très sensible, touj. soi-même une certaine quantité, qu'on conserv. et à l'abri de la lumière.

Il ne faut également pas s'attendre, lors du. rapidement d'un rouge pelure d'oignon.

On s'arrête à une nuance intermédiaire qu'on. nuance désirée doit être atteinte au bout d'uno. en un mot d'un temps bien déterminé penda. Il faut également que la même personne qui o. miné le titre de la dissolution d'acide oxalique s'arrête à une coloration déterminée du papie. sonnes. On voit donc que ces dosages sont pl. alcalimétrique, mais on arrive très vite à faire. près, ce qui est tout à fait suffisant pour les l.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 21

on remarque une coloration rouge. Si la liqueur est suffisamment étendue, on peut arriver à déceler 1 partie de fuchsine acide dans 15,000 parties d'extrait d'orseille.

G. DE B.

**Action du tannin sur la liqueur de Fehling ;**

par M. A. SONNENSCHNIG (1).

Pour déterminer la teneur des vins en sucre, on emploie généralement la liqueur de Fehling. Il était à prévoir, eu égard à l'instabilité de ce réactif, que d'autres matières extractives contenues dans le vin auraient une action réductrice sur la liqueur cuivrique.

L'auteur s'est occupé d'abord du tannin. D'après ses recherches 1 gramme  $\text{CuO}$  correspond à 0,4126 de tannin et 0,4245 de glucose. Si donc le vin renferme (moyenne) 0,2 0/0 de tannin, cette quantité est comptée comme sucre et donne des résultats trop élevés. Il existe dans le vin probablement d'autres substances qui agissent également sur la liqueur de Fehling ; ce réactif employé pour le dosage du sucre ne peut donner que des résultats à quelques dixièmes 0/0 près.

G. DE B.

**Analyse de gaz sous une faible pression ; par MM. LOTHAR-MEYER et K. SEUBERT (2).**

Nous devons nous borner à signaler ce mémoire, ainsi qu'une note de M. Lothar-Meyer relative au calcul des analyses de gaz.

ED. W.

**Sur deux nouveaux indicateurs pour doser alcalimétriquement les alcalis libres en présence des carbonates ; par MM. R. ENGEL et J. VILLE (3).**

*Acide sulfindigotique.* — La solution ordinaire d'indigo dans l'acide sulfurique fumant est neutralisée par le carbonate de calcium, étendue de 10 volumes d'eau et filtrée. Cette liqueur passe au jaune par les alcalis caustiques seulement et redevient bleue quand la neutralisation est complète et qu'il ne reste plus dans la solution que des alcalis carbonatés.

Le bleu soluble C.L.B. de Poirrier en solution dans l'eau au 2/1000 est encore plus sensible. Rouge ou rose en présence des alcalis caustiques, il devient bleu en présence des carbonates alcalins.

P. A.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 256, p. 555.

(2) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 226, p. 87 à 115 et 115 à 132.

(3) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1073.

**Dosage rapide de l'acide nitrique :** par MM. AL. GRANDY  
et H. LAJOUX (1).

Le principe de ce procédé consiste à transformer le phénol en picrique au moyen de l'acide azotique et à compter la teinte du picrate d'ammoniaque qui en provient avec une solution du même sel.

A cet effet, la solution azotique, neutralisée, est évaporée à siccité et le résidu est traité par l'acide sulfophénique (pur 30 grammes, acide sulfurique pur 37 grammes). On ajoute alors de l'eau et un excès d'ammoniaque.

On répète la même expérience avec une solution titrée de picrate et on compare les deux liquides colorés à l'aide du colorimètre de Duboscq.

Ce procédé est très rapide et très sensible. Il permet de déterminer d'instant en instant la quantité d'acide azotique contenue dans l'air, en faisant passer un volume connu (50 litres suffisent) à travers une solution de carbonate alcalin.

Les auteurs le recommandent particulièrement aux services météorologiques.

P. A.

#### CHIMIE INDUSTRIELLE.

**Sur les explosions des poussières ;** par M. C. ENGLER

A la suite de plusieurs explosions survenues dans les fabriques de noir de fumée de la Forêt Noire, l'auteur a été chargé par le gouvernement badois de rechercher les causes de ces accidents et d'essayer de les reproduire au laboratoire.

On a employé comme agent de combustion soit la combustion directe par la flamme du gaz d'éclairage introduite directement dans le mélange à essayer, soit l'étincelle d'induction.

D'après de nombreuses expériences, il paraît démontré que les poussières de charbon de bois, de noir de fumée ou de charbon analogues, ne donnant pas de gaz combustibles à une température élevée quand elles sont mélangées à l'air, ne produisent aucun cas des mélanges détonants. En revanche, la poudre de houille, de naphthaline, de colophane, de soufre, forment avec l'air un mélange déflagrant avec plus ou moins de vivacité.

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 104, p. 62.

(2) *Chemische Industrie*, t. 8, p. 171.

En général, les corps qui, sous l'action de la chaleur, peuvent donner naissance à des gaz combustibles présentent seuls ces phénomènes. On admet généralement que nombre d'explosions survenues dans les mines de houille et dans les moulins à farine sont dues à des causes analogues.

L'auteur a recherché, en outre, si la poussière de charbon avait une influence sur la détonation de mélange tout formés d'air et de gaz combustibles (gaz d'éclairage, méthane). Cette influence existe et est considérable. Tandis que l'air renfermant 7,5 0/0 en volume de gaz d'éclairage n'est plus susceptible d'inflammation, un mélange renfermant seulement 3,5 0/0 de gaz d'éclairage et de la poussière de charbon de bois brûle très facilement à l'approche d'un corps enflammé.

Un mélange d'air et de 2,5 0/0 de méthane brûle en présence de poussière de charbon ; sans charbon, il faut élever la teneur en méthane à 5,5-6 0/0 pour que l'inflammation se produise dans toute la masse.

G. DE B.

**Sur le verre à base de cryolithe :** par M. C. WEINREB (1).

Les plus anciens verres opalescents étaient préparés avec l'oxyde d'étain : ce n'étaient en quelque sorte que des émaux à base d'étain assez peu fusibles.

Plus tard, on remplaça la composition d'étain par les cendres d'os ou de guano, riches en phosphate de chaux. Vers 1865, on découvrit en Amérique que la cryolithe pouvait parfaitement fournir un verre opalescent. L'emploi de la cryolithe présente certains avantages importants ; c'est une espèce minérale très pure, exempte de fer et d'autres oxydes qui sont susceptibles de colorer le verre ; elle renferme 32,5 0/0 de sodium, ce qui correspond à 74,9 0/0 de carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ; en revanche, le verre à base de cryolithe est d'un travail difficile et a besoin de nombreux recuits. De plus, il attaque les matériaux des fourneaux. Toutefois, tout bien considéré, les avantages l'emportent sur les inconvénients et l'emploi de la cryolithe n'a fait que se généraliser. Depuis quelque temps, le gouvernement danois, auquel appartiennent les gisements du Groenland, en a concédé l'exploitation à une société ferrière (Eresund Company) ; ce monopole a eu pour effet de doubler les prix de la cryolithe.

Dans ces conditions, il n'était pas sans intérêt de chercher un

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 256, p. 361.

succédané de ce produit, et il importait avant tout de se rendre compte de l'influence des divers corps qui constituent la crysolite sur la nature du verre obtenu. L'auteur a analysé un verre cryolithe fabriqué en Autriche ; la composition trouvée est la suivante :

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| Acide silicique . . . . .         | 78.00   |
| Alumine . . . . .                 | 3.12    |
| Oxydes de fer et de manganèse . . | Traces. |
| Chaux . . . . .                   | 3.87    |
| Soude . . . . .                   | 9.46    |
| Potasse . . . . .                 | 4.35    |
| Fluor . . . . .                   | 3.77    |

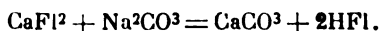
Ces chiffres correspondent approximativement à un mélange de

|                            |              |
|----------------------------|--------------|
| Acide silicique . . . . .  | 100 parties. |
| Cryolithe . . . . .        | 15.9 —       |
| Carbonate de soude . . . . | 8.1 —        |
| Carbonate de potasse . . . | 7.9 —        |
| Carbonate de chaux . . . . | 8.5 —        |

La moitié environ du fluor est éliminée à l'état de fluorure de silicium qui détermine l'attaque des matériaux des fours.

Le verre de cryolithe renfermant du fluor et de l'alumine était vraisemblable que ces deux corps jouaient un rôle important relativement à l'opacité du produit. Les expériences directes entreprises par l'auteur ont démontré qu'il en était bien ainsi.

Le fluorure de sodium et l'aluminate de soude employés seuls n'ont pu donner de verre opalescent, tandis qu'un mélange des deux a donné des résultats très favorables. En examinant quel serait le produit apte à remplacer la cryolithe, l'auteur a vu que le feldspath ou le kaolin pourrait fournir l'alumine à condition d'employer une matière exempte de fer. La difficulté de remplacer le fluor de la cryolithe. On ne peut employer directement le spath fluor qui introduirait trop de chaux dans la masse. Il sera donc nécessaire de désagréger le fluorure de calcium au moyen du carbonate de soude en présence d'acide silicique pour le transformer ainsi en fluorure de sodium



On pourra probablement arriver industriellement à ce résultat en fondant dans des fours tournants un mélange de spath fluor de silice et de carbonate de soude, ou de spath fluor, de carbonate

de sulfate de soude. En éliminant et en évaporant on obtient un mélange de silicate et de fluorure de sodium pouvant être employé directement dans la fabrication du verre opalescent.

G. DE B.

Sur la préparation de dissolutions aqueuses de sulfure de carbone et d'autres désinfectants au moyen des sulfoléates ; par M. A. MULLER-JACOBS (1).

Les sulfoléates alcalins jouissent de la propriété de dissoudre facilement un grand nombre de substances insolubles dans l'eau. Le sulfure de carbone est un de ces corps. Cette dissolution est un antiseptique énergique et peut être employée contre les insectes sur les plantes et notamment contre le phylloxera.

On sait depuis longtemps que des dissolutions de savon dissolvent les hydrocarbures.

Cette propriété dissolvante est partagée à un degré bien plus élevé par les sulfoléates. Une dissolution de 1 partie de sulfoléate et de 1-2 parties de benzine, de sulfure de carbone, de chloroforme, d'éther et d'essence de térébenthine se dissout entièrement dans une eau légèrement ammoniacale.

On peut en même temps dissoudre d'autres produits qui conservent dans les dissolutions toutes leurs propriétés.

Citons entre autres : le soufre, l'iodoforme, les alcaloïdes, le camphre, le thymol, l' $\alpha$  et le  $\beta$  naphthol, la naphthaline, l'anthracène, le phénol, l'acide salicylique et les sels métalliques, cuivre, mercure, fer, plomb, zinc.

L'emploi des sulfoléates permet donc de préparer des désinfectants d'un emploi facile à l'état d'une très grande concentration.

G. DE B.

Sur les sels et les éthers de l'aurine et de l'acide rosolique ; par M. E. ACKERMANN (2).

La fonction acide de l'aurine étant peu accentuée, l'auteur a préparé des dérivés nitrés dans l'espoir d'arriver à des corps franchement acides, dont les sels pouvaient donner une indication sur le nombre de groupes OH contenus dans la molécule.

On a obtenu l'aurine tétranitrée  $C^{19}H^{18}(AzO^2)^4O^3$  en ajoutant une partie d'aurine pulvérisée à 4 parties d'acide nitrique refroidi à  $-1.51$ .

Tout entre en dissolution ; on précipite par l'eau, on lave et on

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 255, p. 391.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1624.

purifié par cristallisation dans l'alcool des aiguilles jaunes, microscopiques, flagre à une température élevée. Elle et leurs carbonates en donnant une par le chlorure de baryum ; le précip



Avec le nitrate d'argent on obtient un pour formule  $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{AzO}^2)^4\text{O}^3\text{Ag}^2$ , et thyle, donne de la *tétranitro-aurine*



qui cristallise dans l'alcool en aiguille à 105°, insolubles dans l'eau.

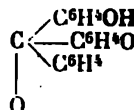
L'aurine tétrabromée donne également



qui, traité par l'iodure d'éthyle, se transforme en un corps thylique  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Br}^4\text{O}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^2$  ; ce dernier est microscopiques rougeâtres, fusibles à 1

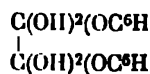
Dans les mêmes circonstances, l' fournit un corps ayant pour formule à 110-115°, insoluble dans l'eau et les

Ces recherches démontrent que l'admet deux groupes OH ainsi qu'il ressort de la formule admise



Sur un produit secondaire de la préparation de l'aurine  
par MM. STAUB et S

Dans la préparation de l'aurine, il peut envisager comme l'éther diphénolique



Ce corps fond à 126-127°. Chauffé se décompose en phénol, en anhydride carbonique et en eau.

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 4

**Chaussé avec** de l'acide sulfurique concentré, il fournit de l'aurine.

L'acide oxalique peut également se combiner aux deux naphthols. On obtient ces combinaisons en soumettant à une ébullition prolongée du naphthol et de l'acide oxalique en dissolution dans l'acide acétique.

Le produit dérivant de l' $\alpha$ . naphthol fond à 163°; le dérivé  $\beta$  fond à 167°. Les auteurs ont déterminé incidemment le point de fusion de l'acide oxalique déshydraté. A l'état de pureté parfaite, ce corps fond à 186-187° en se décomposant. Ce point de fusion est notablement plus élevé que celui qui est généralement admis.

Les auteurs ont recherché ensuite si, dans la formation de l'aurine au moyen de phénol, d'acide oxalique et d'acide sulfurique, c'était le carbone de l'acide carbonique ou celui de l'acide formique qui servait de pivot aux restes de molécules phéniques. Un mélange d'acide malonique, sulfurique et de phénol chauffé à 120° n'a pas donné trace de matière colorante. L'anhydride carbonique ne joue donc aucun rôle dans la production de la matière colorante; il est probable que ce rôle incombe à l'acide formique formé par la décomposition de l'acide oxalique. G. DE B.

**Sur l'emploi d'oxalate double de potassium et d'antimoine  
comme substitut d'émétique (1).**

Le meilleur mordant à employer pour les couleurs d'aniline basiques est le tanin. On imprimait autrefois par un mélange d'un sel de rosaniline de tanin et d'acide acétique. Malheureusement, les laques ainsi obtenues étaient peu stables; au lavage une partie de la matière colorante était éliminée et salissait les blancs; Thomas Brooks, à Manchester, proposa de fixer le tanin par un sel d'antimoine. H. Schmid proposa, en 1881, l'emploi d'acétate de zinc. L'émétique est d'un prix très élevé; récemment on a cherché à le remplacer par un composé d'antimoine moins cher. Le sel employé dans ce but est un oxalate double d'antimoine et de potasse qui ne renferme, il est vrai, que 23,67 0/0  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , tandis que l'émétique en renferme 43,7 0/0. Malgré cela le prix de revient de l'antimoine qui y est contenu est inférieur, eu égard au prix moindre de l'acide organique qui entre dans sa constitution. L'oxalate double du commerce cristallise en aiguilles ressemblant au sulfate de magnésie, il se dissout dans une petite quan-

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 255, p. 122.



tité d'eau en donnant une liqueur claire; en étendant d'eau manifeste un léger trouble dû à la formation d'un sel blanc. Cette propriété est favorable à la fixation des couleurs d'indigo, le tanin se trouvant précipité rapidement sur la fibre. On peut par l'emploi de ce sel réaliser une économie considérable.

G. DE

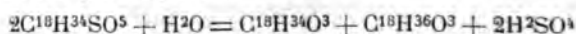
**Sur l'huile pour rouge turc. Remarques sur les travaux de MM. MÜLLER-JACOBS, LIECHTI et SUIDA; par M. H. SCHMID.**

Nous donnons ci-dessous un extrait aussi complet que possible de l'article de M. Schmid sur l'importante question des huiles pour rouge turc. Malgré de nombreuses recherches, la constitution et le mode d'action des sulfures dans la teinture en rouge ne sont pas encore éclaircis. Liechti et Suida d'une part, Müller-Jacobs de l'autre, ont publié de nombreux mémoires que nous nous proposons de discuter dans cet article.

Dans leur premier mémoire, Liechti et Suida ont attribué la formation de l'huile pour rouge turc à l'action de l'acide sulfurique du glycérol sur l'acide monoxyoléique, et ont prétendu en même temps en même temps la formation de l'acide oxyoléique. D'après ceci, le rôle de l'acide sulfurique serait surtout celui d'un agent d'oxydation. Müller-Jacobs prouve plus tard que, dans cette réaction, il se forme l'acide oxystéarique  $C^{18}H^{36}O^3$ . Ce dernier corps diffère de l'acide oxyoléique par les éléments d'une molécule d'eau en plus.

Les choses ne se passent donc pas comme l'admettaient initialement Liechti et Suida; et en effet la préparation industrielle des huiles pour rouge turc s'effectue sans dégagement d'acide sulfureux.

Müller-Jacobs envisage l'huile pour rouge turc comme un mélange d'acide oléine-sulfonique  $C^{18}H^{33}O^2(SO^3H)$  soluble dans l'acide oxyoléique et oxystéarique solubles dans l'alcool, et de triglycéride inattaqué soluble dans l'éther. Il admet en outre que l'acide oléine-sulfonique se décompose par ébullition avec formation d'acides oxyoléique et oxystéarique et avec dégagement d'acide sulfurique, d'après l'équation.



Or, il est évident que l'acide oxyoléique ne peut se former par l'action de l'acide sulfurique que par oxydation aux dépens de l'acide sulfurique  $C^{18}H^{33}(SO^3H)O^2 = SO^2 + C^{18}H^{34}O^3$ .

(1) Dingler's polytechnisches Journal, t. 254, p. 346.

La réaction est réellement exprimée par l'équation .



Müller-Jacobs admet encore que l'action de l'huile pour rouge turc est due à la présence de 30 0/0 de triglycéride inattaqué et que l'action est en quelque sorte toute physique. Toutefois les recherches de Liechti ont prouvé que le ricinoléate d'ammonium peut parfaitement remplacer l'huile pour rouge turc en teinture. Voici comment on démontre ce fait important. On saponifie de l'huile de ricin par la soude caustique, on précipite le savon obtenu par l'acide chlorhydrique, on lave et on redissout dans un mélange de soude et d'ammoniaque ; le produit obtenu substitué à l'huile pour rouge turc en teinture donne les meilleurs résultats ; la nuance obtenue est tout aussi belle et aussi solide que les plus beaux rouges turcs. Pourtant en procédant de cette manière, on n'emploie pas trace de triglycéride, que Müller-Jacobs juge indispensable pour l'obtention d'une belle nuance. La teinture a lieu en vertu de la formation successive d'oléoricate d'alumine et d'une laque double d'oléate et d'alizarate d'aluminium. Il est donc inutile d'invoquer des raisons toutes physiques et d'admettre que l'huile agit en quelque sorte comme un vernis protecteur à la surface de la fibre.

Albert Scheurer et Horace Kœchlin ont trouvé qu'en employant des émulsions d'acide oléique libre on atteignait le même but qu'avec l'huile pour rouge. Naturellement, dans ce cas peu pratique du reste, on change le mode d'emploi ; il n'a jamais été question d'admettre, ainsi que paraît le croire Müller-Jacobs, que l'acide oléique libre peut décomposer les dissolutions aluminiques. On a voulu démontrer simplement que l'acide gras est le principe actif du mordant pour rouge turc.

G. DE B.

#### Sur la désagrégation de l'alunite de Rome ;

par M. C. SCHWARZ (1).

Les recherches de l'auteur, analogues à celles qui ont été publiées par M. P. Guyot (2), avaient pour but de déterminer à quelle température il faut calciner l'alunite et à quel degré de concentration il convient de faire réagir l'acide sulfurique sur le minerai grillé pour obtenir les rendements les plus favorables en alumine et en potasse.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2887.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 1001.

L'alunite employée présentait la composition :  $\text{SiO}_2 = 43$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 35,5$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 12,5$ ;  $\text{SO}_3 = 29,96$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 8,49$ . Les températures de calcination s'élevaient à 300°, 400° et 500°; les densités de l'acide sulfurique employés étaient : I = 1,842 (66°B.); II = 1,711 (60°B.); III = 1,530 (50°B.); IV = 1,297 (33°B.). Voici les résultats obtenus :

| Acides employés. |                                 | Températures de calcination. |       |       |      |
|------------------|---------------------------------|------------------------------|-------|-------|------|
|                  |                                 | 300°                         | 300°  | 400°  | 500° |
| I.               | $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . | 32,44                        | 26,31 | 25,49 | 31,4 |
|                  | $\text{K}_2\text{O}$ . . . .    | 8,99                         | 10,85 | 7,24  | 12,3 |
| II.              | $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . | 30,43                        | 27,74 | 26,40 | 28,8 |
|                  | $\text{K}_2\text{O}$ . . . .    | 12,28                        | 14,17 | 9,93  | 10,6 |
| III.             | $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . | 17,85                        | 14,36 | 30,00 | 35,4 |
|                  | $\text{K}_2\text{O}$ . . . .    | 7,73                         | 7,07  | 8,57  | 12,4 |
| IV.              | $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . | 1,70                         | 15,41 | 21,38 | 35,4 |
|                  | $\text{K}_2\text{O}$ . . . .    | 5,89                         | 7,83  | 4,84  | 12,3 |

On voit que la calcination à 500° et l'emploi d'un acide marqué de 33 à 50° Baumé donnent les résultats les plus avantageux, puisque, dans ces circonstances, la totalité de l'alumine et de la potasse entre en dissolution.

T. S.

**Sur l'action réductrice du coke sur l'acide nitrique dissous dans l'acide sulfurique de la tour de Gay-Lussac; par M. LUNGE (1).**

De l'acide sulfurique à 66°, additionné d'une certaine quantité d'acide nitrique, a été laissé en contact avec du coke grossièrement pulvérisé pendant un temps variable à des températures diverses.

L'acide obtenu a été ajouté peu à peu à une dissolution de manganate de potassium, chauffée vers 40°, jusqu'à décoloration.

Une notable quantité de l'acide nitrique ajouté est transformée en acide nitreux. A 20°, l'action réductrice du coke est lente; à 30°, au contraire, elle est plus vive; à une température de 38-40°, qui est celle qui est d'habitude dans la tour de Gay-Lussac, l'action est très rapide; la totalité de l'acide nitrique se trouve transformée en acide nitreux.

G. DE B.

(1) *Chemische Industrie*, t. 8, p. 2.

sur la solubilité du sulfate de calcium dans des dissolutions de chlorure de sodium, de chlorure de calcium et d'acide chlorhydrique; par M. G. LUNGE (1).

L'auteur a entrepris une série de déterminations de solubilité du sulfate de calcium dans différents liquides utilisés dans l'industrie. Les tableaux suivants résument les résultats obtenus.

*Solubilité de  $\text{CaSO}_4$  dans les dissolutions de NaCl.*

| Température    | Teneur en NaCl<br>% | Teneur en $\text{CaSO}_4$ .<br>% |
|----------------|---------------------|----------------------------------|
| 21.5 . . . . . | 3.53                | 0.5115                           |
| 19.5 . . . . . | 7.35                | 0.6429                           |
| 21.0 . . . . . | 11.12               | 0.7215                           |
| 18.0 . . . . . | 14.18               | 0.7340                           |
| 17.5 . . . . . | 17.46               | 0.7369                           |
| 101 . . . . .  | 3.53                | 0.4891                           |
| 102 . . . . .  | 14.18               | 0.6248                           |
| 103 . . . . .  | 17.46               | 0.6299                           |

*Solubilité de  $\text{CaSO}_4$  dans les dissolutions de  $\text{CaCl}_2$ .*

| Température.    | Teneur en $\text{CaCl}_2$ | Teneur en $\text{CaSO}_4$ . |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------|
| 23 . . . . .    | 3.54                      | 0.1225                      |
| 24 . . . . .    | 6.91                      | 0.0963                      |
| 25 . . . . .    | 10.36                     | 0.0886                      |
| 25 . . . . .    | 15.90                     | 0.0734                      |
| 25 . . . . .    | 16.91                     | 0.0702                      |
| 101 . . . . .   | 3.54                      | 0.1370                      |
| 102.5 . . . . . | 10.36                     | 0.1426                      |
| 103.5 . . . . . | 16.91                     | 0.1301                      |

*Solubilité de  $\text{CaSO}_4$  dans HCl étendu.*

| Température.  | Teneur en HCl. | Teneur en $\text{CaSO}_4$ . |
|---------------|----------------|-----------------------------|
| 25 . . . . .  | 0.77           | 0.6405                      |
| 25 . . . . .  | 1.56           | 0.8821                      |
| 25 . . . . .  | 3.06           | 1.2639                      |
| 25 . . . . .  | 4.70           | 1.5342                      |
| 25 . . . . .  | 6.12           | 1.6539                      |
| 101 . . . . . | 0.77           | 1.1209                      |
| 102 . . . . . | 3.06           | 3.1780                      |
| 103 . . . . . | 6.12           | 4.6902                      |

G. DE B.

**Sur la décomposition du sulfate d'ammonium au moyen du sulfate de soude; par M. C. BLATTNER (2).**

Il y a quelque temps, Carey et Hurter, à Widnes, ont pris un

(1) *Chemische Industrie*, t. 8, p. 3.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 255, p. 251.

$$\text{CaH}_2\text{F}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}$$

L'auteur a entrepris de vérifier la réaction sans faire intervenir la vapeur d'eau; et, dans les conditions de l'expérience, on a plus de 70 0 0 de l'ammoniaque employée par parties égales en bisulfite ou sodium n'en renferme que des traces.

### Sur l'action des chlorates sur les métalliques : par M. G.

Les tableaux suivants donnent les ré

| Concentration<br>de la<br>solution<br>de<br>KClO <sub>3</sub> | Durée<br>de<br>l'ébullition. | Métal<br>employé |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------|
| 6,3                                                           | 7 h.                         | Fonte            |
| 6,3                                                           | 7 h.                         | Tôle             |
| 6,3                                                           | 7 h.                         | Plomb            |
| 25,0                                                          | 7 h.                         | Fonte            |
| 25,0                                                          | 7 h.                         | Tôle             |
| 25,0                                                          | 7 h.                         | Plomb            |

| Mélange<br>de<br>$\text{CaCl}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ et $\text{CaCl}^{\circ}$<br>Degrés Bé. | Durée<br>de<br>l'ébullition. | Métal<br>employé. | Métal oxydé<br>par<br>mètre cube. | Chlorate détruit<br>par<br>mètre cube. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|
| 20°                                                                                           | 7 h.                         | Fonte             | 85.0                              | 92.65                                  |
| 20°                                                                                           | 7 h.                         | Tôle              | 95.0                              | 103.55                                 |
| 20°                                                                                           | 7 h.                         | Plomb             | 437.70                            | 86.31                                  |

Ces expériences ont été effectuées sur une petite échelle, au moyen de rondelles métalliques à surface rigoureusement déterminée.

Elles montrent que l'emploi du plomb doit être abandonné et que par le mélange de chlore et de chlorate de calcium la tôle résiste presque aussi bien que la fonte à l'action dissolvante du liquide à évaporer.

G. DE B.

**Sur l'inflammation des matières végétales sous l'influence de l'acide nitrique ; par M. R. HAASS (1).**

On sait que l'acide nitrique exerce sur les matières végétales une action oxydante très énergique, qui dégage dans de certaines circonstances une chaleur suffisante pour donner lieu à une véritable combustion. Étant donné que l'acide nitrique s'expédie généralement dans des bonbonnes, protégées par un panier en osier rempli de matières végétales, telles que paille, foin, etc., et que, par suintement de l'acide, celui-ci peut arriver en contact direct avec la matière combustible, il était intéressant de rechercher à quelle concentration l'acide nitrique cessait d'être dangereux à ce point de vue.

Les expériences exécutées par l'auteur présentent un très grand intérêt au point de vue du transport de l'acide, car on a eu assez fréquemment à déplorer des accidents causés soit dans des gares de chemins de fer, soit dans des trains en marche, par des ruptures de vases contenant de l'acide nitrique. Les expériences ont été exécutées fin avril 1885, en se rapprochant autant que possible des conditions qui se réalisent journellement ; de la paille ou du foin tassés contenus dans des paniers en osier étaient arrosés d'acides nitriques de concentrations diverses et exposés à l'air libre.

Au bout d'un temps plus ou moins long, variant avec la concen-

(1) *Chemische Industrie*, t. 8, p. 172.

tration de l'acide, il se dégage des vapeurs nitreuses, s'échauffe avec dégagement de vapeur d'eau, et si on laisse samment d'accès à l'air il ne tarde pas à se manifester une descence de la masse, suivie d'une combustion avec flamme limite de concentration de l'acide a été trouvée de 32° B. paille et de 29° B. pour le foin. Au-dessous de ces limites l'ation ne s'est plus produite. Il est bon de noter, toutefois, est probable que ces limites peuvent être reculées suivant ture de l'emballage et la température extérieure, de sorte rait désirable d'expédier l'acide nitrique dans des récipients ourés de matières minérales incombustibles telles que terres fusibles, boue de scories, etc. On éviterait ainsi des charieuses d'accidents.

G. DE

### CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur l'acide adipique ; par MM. W. DIETERLE et CARL HENI**

On sépare facilement l'acide adipique de l'acide subérique profitant soit de sa moins grande solubilité dans l'eau, soit plus grande solubilité dans l'éther.

A l'état pur, cet acide est incolore, il fond à 148-149 et sans décomposition. Les sels ont la plus grande analogie ceux de l'acide subérique : ils contiennent presque autant de molécules d'eau de cristallisation que les subérates correspondants, il n'y a de différence que pour les sels de manganèse et de calcium.

G.

**Sur quelques dérivés méthyléniques ; par M. Louis HENI**

L'iodure de méthylène, en réagissant sur l'éthylate de sodium, donne naissance au méthane biéthylloxylé  $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , d'une densité 0,8275, bouillant à 82-83°.

Le chlorobromure  $\text{CH}_2\text{BrCl}$  obtenu par l'action du brome sur le chloroiodure est un liquide incolore d'une densité 1,1, bouillant à 68-69°.

Le bromoiodure  $\text{CH}_2\text{BrI}$ , obtenu par le bromure d'iode et l'iodure liquide.  $D = 2,9262$ . Il bout à 138-140°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2231.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 101, p. 599.

Ces corps complètent la série des dérivés éthyliques et halogénés mixtes du méthylène.

|                                        | Ébullition. |                          | Ébullition. |
|----------------------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$   | 11°         |                          |             |
| $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | 82—83°      | $\text{CH}_2\text{BrCl}$ | 68 — 69°    |
| $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   | 145—146°    | $\text{CH}_2\text{ClI}$  | 109—110°    |
| $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$    | 158—159°    | $\text{CH}_2\text{BrI}$  | 138—140°    |

P. A.

**Sur la volatilité des nitriles oxygénés et chlorés ;**  
par M. L. HENRY (1).

Il résulte des nombreux exemples cités dans le mémoire original que :

1° Le remplacement de  $\text{H}^3$  par O dans un chaînon  $\text{CH}^3$  ou  $\text{CH}^2$  a pour conséquence une élévation proportionnelle dans le point d'ébullition ;

2° Il en est de même du remplacement de  $\text{H}^3$  par Az ;

3° Par contre, si les deux remplacements ont lieu simultanément, le point d'ébullition est beaucoup plus bas que ne l'indiqueraient les règles précédentes ;

4° Le remplacement de Cl par CAz élève le point d'ébullition, mais l'élévation est bien moindre quand la substitution a lieu dans un groupe  $\text{COCl}$  que dans un groupe  $\text{CH}^2\text{Cl}$  ;

5° Ces remarques ne s'appliquent que lorsque les substitutions ont lieu dans deux groupes immédiatement voisins. Sinon, les différences produites par les deux substitutions s'ajoutent purement et simplement.

P. A.

**Sur l'éther éthylacétylsodacétique et sur l'éther acétylsodacétique ;** par M. H. ELION (2).

Au lieu de dissoudre du sodium dans l'éther éthylacétylacétique, l'auteur emploie un procédé beaucoup plus simple et qui donne un rendement considérable : on délaye de l'hydrate de sodium pulvérisé dans l'éther anhydre et on verse peu à peu, en refroidissant, l'éther éthylacétylacétique dissous dans de l'éther anhydre. La transformation en dérivé sodique se fait rapidement, l'excès de soude absorbant l'eau formée. Par décantation, on sépare le dérivé sodique, très soluble dans l'éther, de la soude

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1075 et 1502.

(2) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 3, p. 231.



qui se dépose rapidement. Ce dérivé se sépare à l'état anhydre par l'évaporation de l'éther.

Son hydrate est insoluble dans l'éther. On l'obtient facilement en ajoutant une molécule d'eau à une molécule d'éther sodique pour composition  $C^8H^{13}NaO^3 + H^2O$ . Un excès d'eau régénère la soude et l'éther éthylacétylacétique.

L'éther acétylacétique, traité de même en solution éthérée avec la soude bien sèche, donne également le dérivé sodique, soluble dans l'éther; une addition d'eau donne un précipité de l'hydrate  $C^8H^9NaO^3 + H^2O$ . Le rendement est presque théorique.

**Action de l'acide azotique sur les amides, les acides amidiques, les amines, l'urée, les urées méthylliques et quelques acides azotiques;** par M. A. P. N. FRANCHIMONT (1).

I. Le but de l'auteur était de trouver un représentant d'une nouvelle classe de corps encore inconnue, les nitramines, ou plus exactement les nitramides du type  $AzO^2.AzH^2$ . Après plusieurs essais infructueux, il vit qu'il ne faut employer que l'acide azotique dilué et par distillation sur l'anhydride phosphorique, décoloré par un courant d'air sec à  $80^\circ$ . C'est ce qui a constitué l'acide azotique réel.

La diméthylloxamide donna, traitée par cet acide, de la diméthylurée ( $COAzCH^3AzO^2$ )<sup>2</sup>. La diméthylurée non traitée, dans les mêmes conditions, fournit la nitrodiméthylurée ( $AzO^2Az(CH^3)^2$ ). Cette même nitramine se produit également à l'aide de l'acétodiméthylamide et de l'acide azotique réel. Dans toutes ces réactions, sauf dans le cas d'une oxamide, le radical  $AzO^2$  se substitue au radical de l'acide organique.

Avec la mono-, la di-, la triméthylamine, la di-, la triméthylurée, le glycolle et la sarcosine, on n'obtient que l'azotate.

Ces azotates ne sont pas attaqués par l'acide azotique dilué, et se décomposent assez difficilement par la chaleur.

L'azotate de monométhylamine fond à  $99-100^\circ$

|   |                |   |                |
|---|----------------|---|----------------|
| — | diméthylamine  | — | $73-74^\circ$  |
| — | triméthylamine | — | $153^\circ$    |
| — | diéthylamine   | — | $99-100^\circ$ |
| — | triéthylamine  | — | $98-99^\circ$  |
| — | glycolle       | — | $145^\circ$    |
| — | sarcosine      | — | $70^\circ$     |

(1) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 2, p. 329, t. 3, p. 214 et 222.

Les azotates d'amides se décomposent plus facilement. Les azotates d'acétamide (fondant à  $98^{\circ}$ ) et d'acétométhylamide (fondant à  $58^{\circ}$ ) dégagent, en présence de l'acide azotique réel, du protoxyde d'azote dès  $15^{\circ}$ .

L'acétodiméthylamide (bouillant à  $165^{\circ},5$ ) donne une *nitrodiméthylamine* fondant à  $57^{\circ}$  identique à celle obtenue avec la diméthylurée.

On peut déjà conclure de ces expériences que les nitramines non substituées ou monosubstituées se décomposent dès leur formation en  $Az^2O$  et eau ou alcool ; que les nitramines disubstituées seules sont stables.

La diacétamide et la diacétométhylamide, traitées par l'acide azotique réel, dégagent du protoxyde d'azote à la température ordinaire.

II. L'action de l'acide azotique sur l'urée donne lieu à un dégagement de  $CO^2$  et de  $Az^2O$  à volumes égaux, et la moitié de l'azote de l'urée passe à l'état d'azotate d'ammonium.

La monométhylurée, la diméthylurée symétrique, ne donnent pas de nitramine.

La diméthylurée non symétrique (préparée à l'aide du cyanate de potassium et du sulfate de diméthylamine, — point de fusion  $180^{\circ}$ ) donne un azotate fondant à  $101^{\circ}$ . Cet azotate dissous dans un excès d'azotique réel donne encore la nitrodiméthylamine fusible à  $58^{\circ}$ .

La triméthylurée fut préparée à l'aide de l'isocyanate de méthyle et de la diméthylamine. Soluble dans l'eau et l'alcool, elle fond à  $75^{\circ},5$  et bout à  $232^{\circ},5$ . Elle a fourni la même nitramine. Il en est de même avec la tétraméthylurée.

III. *Diméthylsulfamide symétrique*. — Ce corps se prépare en traitant  $SO^2Cl^2$  par la méthylamine en solution étherée. Il cristallise en prismes rhombiques, fondant à  $78^{\circ}$ . Traité par l'acide azotique réel, il donne la *dinitrométhylsulfamide symétrique* fondant à  $90^{\circ}$ . La réaction se passe donc comme dans le cas déjà signalé de la diméthylloxamide : le groupe  $AzHCH^3$  devient  $AzCH^3AzO^2$ .

La tétraméthylsulfamide, au contraire, fournit de la nitrodiméthylamine.

IV. L'acide oxalique n'est pas attaqué par l'acide azotique réel. Il en est de même des acides succinique, pyrotartrique,

subérique, sébacique, fumarique, maléique, citraconique et nique.

Les acides malonique et isosuccinique donnent immédiatement naissance à un dégagement d'acide carbonique, et il est probable qu'avec le premier il se forme du dinitrométhane. r.

**Sur la réduction de la nitrodiméthylamine ;**  
par M. A. P. N. FRANCHIMONT (1).

Pour mieux fixer la constitution de la nitrodiméthylamine  $\text{AzO}^2\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ , l'auteur l'a réduite par le zinc et l'acide acétique. Après filtration et distillation sur la soude, on obtient un liquide bouillant à 66-68° qui est la diméthylhydrazine diacétique  $(\text{CH}^3)^2\text{Az} - \text{AzH}^2$ . P.

**Sur les dérivés haloïdes primaires de l'éther ordinaire**  
par M. L. HENRY (2).

*Éther monoiodé primaire*  $\text{CH}^2\text{I}-\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)$ . — On obtient le même composé en faisant agir l'iodure d'éthylène sur l'iodure de phosphore sur la monoéthylène du glycol.

L'action de l'éthylate de sodium donne deux produits, l'éthylène monoéthoxylylé  $\text{CH}^2 = \text{CHOC}^2\text{H}^5$  (bouillant à 35°) et le diéthylène bouillant à 121-122°. La constitution symétrique de l'éther iodé est donc prouvée.

Ce corps, dont la densité est 1,6924, peut distiller sans décoloration, sur de l'argent pulvérulent. Ainsi purifié il se conserve longtemps sans se colorer.

Insoluble dans l'eau, qui ne l'attaque pas, il se transforme sous l'action du sodium et de la potasse alcoolique comme sous l'action de l'alcool sodé en diéthylène du glycol et éthylène-monoéthoxylylé.

Le brome déplace l'iode. L'éther monobromé  $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2$  est un liquide incolore, très stable à la lumière, à odeur piquante agréable.  $D = 1,3704$ .

Les réactifs alcalins donnent les mêmes produits que l'éther précédent. Le cyanure de potassium le transforme en triéthylène  $\text{CH}^2(\text{CAz}) - \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$  bouillant à 172° et cyanure d'éthylène.

Le perchlorure d'antimoine s'y ajoute en donnant un produit solide, indécomposable par l'eau.

(1) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 3, p. 427.

(2) *Comptes rendus*, 1885, t. 100, p. 1007.

Le dérivé iodé, traité par le chlore,  $\text{SbCl}_5$  et surtout  $\text{ICl}$ , donne l'éther monochloré  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , bouillant à  $107-108^\circ$ .  $D=1,0572$ , liquide limpide très stable.

Le composé éthylidénique  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  analogue au corps de Wurtz et Frapolli, a été préparé d'une manière semblable. C'est un liquide incolore, très altérable, bouillant à  $105^\circ$ .  $D=1,063$ . Il se dissout dans l'eau et s'y décompose.

Les dérivés primaires  $\text{CH}_2\text{X}$  de l'éther sont donc stables, insolubles et indécomposables dans l'eau; les dérivés aldéhydiques  $\text{CHX}$  sont instables, solubles dans l'eau, qui les décompose. Les dérivés primaires ont un point d'ébullition plus élevé que leurs isomères.

P. A.

**De l'action de l'iodure de phosphonium sur l'oxyde d'éthylène;**  
par M. J. de GIRARD (1).

L'iodure de phosphonium ne réagit pas sur l'oxyde d'éthylène comme sur son isomère l'aldéhyde [*Bull. Soc. chim.*, t. 49 (1884), p. 256]. Il n'agit que comme acide iodhydrique en donnant naissance à de l'iodure d'éthylène.

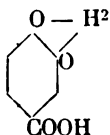
L'éther ordinaire donne lieu, comme l'analogie pouvait le faire penser, au même phénomène. Traité par l'iodure de phosphonium, il se transforme en iodure d'éthyle.

P. A.

**Sur la constitution du safrol;** par M. J. F. EIJKMAN (2).

On trouve incidemment dans une étude non encore terminée des principes constituants de l'*illicium religiosum* (shikimi-noki en japonais) les résultats suivants qui semblent mener à la formule de constitution du safrol.

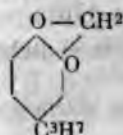
L'auteur avait extrait un principe qu'il nomme shikimol et qui, donnant par oxydation de l'acide pipéronylique



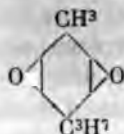
(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 101, p. 478.

(2) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 4, p. 32.

lui paraissait avoir pour constitution



Or, MM. Polek et Schiff ont donné dans le *Bericht deutsch. Chem.*, t. **14**, p. 1935 et 1940 la formule



pour le safrol, retiré de l'essence de sassafras. Le shikim safrol seraient donc tout au moins isomères. L'auteur prouve qu'ils sont identiques. Mêmes points de fusion et d'ébullition, mêmes propriétés optiques, mêmes réactions, même odeur, etc. Il conclut que la constitution du safrol est donnée par la formule citée plus haut.

P.

Sur l'essence de citron : par MM. G. BOUCHARDAI et J. LAFONT (1).

M. Berthelot avait déjà démontré dans l'essence de citron l'existence de deux carbures  $C^{10}H^{16}$ , dont l'un donne un dihydrochlorhydrate solide, l'autre un monochlorhydrate également solide.

Les auteurs ont voulu reprendre cette étude.

L'essence de citron a été distillée dans le vide en se guidant sur les pouvoirs rotatoires pour séparer les produits.

Avant 173-174° sous 35 millim., il passe surtout le composé donnant sous l'action de HCl sec un monochlorhydrate qui est liquide. La portion qui distille ensuite, beaucoup plus condensable, donne le chlorhydrate de citrène solide  $C^{10}H^{16}2HCl$ .

Les chlorhydrates ont été distillés sous la pression de 5 mm. Le monochlorhydrate passe de 105 à 120°, le dichlorhydrate passe à peine : sous une pression plus faible, ce composé distille sans décomposition à 128°.

Le monochlorhydrate se solidifie en grande partie dans l'éther. La partie liquide a été traitée à nouveau par HCl et redistillée. En répétant plusieurs fois ces opérations, on

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. **104**, p. 383.

résoudre entièrement l'essence en ces deux chlorhydrates solides et en cymène bouillant à 174-176°.

Les monochlorhydrates ont la propriété du chlorhydrate de térébenthine, bouillant de 205 à 208°, et fondant à 129-133°, mais ils sont lévogyres, les carbures étant dextrogyres.

P. A.

**Sur l'huile essentielle de semen-contra ;**  
par MM. HELL et STURCKE (1).

En soumettant à la distillation fractionnée l'huile essentielle de semen-contra, les auteurs ont remarqué que les quatre cinquièmes passent de 172-175°. Cette fraction est légèrement jaunâtre; rectifiée sur l'hydrate de sodium et finalement sur le sodium métallique, le liquide devient incolore. On achève la purification en le traitant par une dissolution de permanganate de potassium, on distillant la partie inattaquée à l'aide de la vapeur d'eau et en rectifiant sur le sodium métallique. On obtient, en définitive, un liquide incolore, bouillant à 172°,5, densité = 0,9275 à 16°. L'analyse et la densité de vapeur s'accordent avec la formule  $C^{10}H^{16}O$ .

*Action de l'anhydride phosphorique.*

On chauffe à 60° parties égales de produit et d'anhydride phosphorique. La réaction est très violente et doit être effectuée au réfrigérant à reflux. Lorsqu'elle s'est calmée, on l'achève en chauffant au bain de sable; après refroidissement, on décante l'huile du sirop brun phosphorique et on dissout ce dernier dans l'eau; il se sépare une nouvelle quantité d'huile qu'on réunit à la première. L'huile provenant de 1,200 grammes d'essence est traitée de nouveau par 50 grammes d'anhydride phosphorique et soumise à la distillation fractionnée. La quantité totale obtenue atteint à peu près la moitié du poids du produit brut soumis à l'expérience. La moitié passe à 166-180°; les deux cinquièmes à 300-335°; le reste distille à des températures intermédiaires.

La portion 166-180°, soumise à une série de distillations fractionnées, fournit un liquide mobile, doué d'une odeur de citron, et qui bout à 174°,5 sous la pression de 731 millimètres. Ce corps a pour formule  $C^{10}H^{16}$ ; c'est du *cynène*. Ce corps a une grande tendance à se polymériser; la portion bouillant à 300-335° est principalement composée de *dicynène*  $C^{20}H^{32}$ , qui bout à 328-333° en se polymérisant en partie. Le cynène, traité à la température

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1970.

du baumario par l'acide sulfurique sulfureux, il se forme de l'acide c et se distingue donc des autres terpènes, il se transforme en cymène.

#### Sur la synthèse de dérivés du p

*Action de l'acide nitroreux sur l'a*

— L'auteur a obtenu il y a quelque

butyrique  $C_4H_7.Az = C_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix} (C_4)_{21}$

acétique sur l'aniline.

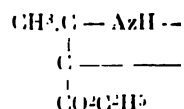
Une dissolution aqueuse d'acide détermine, de la quantité équivalente à un dégagement de gaz; il se prise par l'éther, on évapore le di obtenu par cristallisation dans l'alcoo liques aiguilles blanches, fusibles à

*nitrosoanilacétone*  $C_8H_7.Az = C_8 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix} (C_8)_{21}$

dans l'éther et dans l'alcool chaud, et les alcalis. Il n'est pas attaqué p lent. Chauffé au-dessus de son po

En traitant l'éther aceto-acétique alcoolique, Duisberg a obtenu un p.-amido-acéto-acétique. L'auteur envisagé comme l'éther- $\gamma$ -imidobuty

Il a soumis ce produit à l'action de nitrosé produit a été traité à froid étendu. On filtre rapidement; il se enchevêtrées, qu'on lave à l'eau e sur l'acide sulfurique. Le produit par l'éther diméthylpyrrol-dicarbo ture pourrait être représentée par



Cet éther, soumis à l'ébullition fournit le sel potassique d'un éthe

A. Deutsche chemische Gesellschaft,

se compose par un acide, fournit l'éther acide lui-même, sous forme de fines aiguilles, fusibles au-dessus de 200°. Il se forme au même temps par la saponification l'acide diméthylpyrroldicarbonique, dont le sel de potassium est insoluble dans l'alcool. L'acide fond à 197°, en dégageant de l'acide carbonique.

**Diméthyl-pyrrol.** — On chauffe en vase clos à 150-160° l'éther dicarbonique cité plus haut avec de la potasse alcoolique; on filtre, on neutralise exactement par l'acide sulfurique étendu, on sépare par filtration le sulfate de potasse qui prend naissance et on évapore l'alcool. On purifie le résidu de l'évaporation par un courant de vapeur d'eau.

Le diméthyl-pyrrol est doué d'une odeur piquante qui rappelle au même temps celle du chloroforme; il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Tout comme le pyrrol, il fournit avec le chlorure mercurique un précipité caillé. Son point d'ébullition paraît être situé vers 160°.

G. DE B.

Sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur le pyrrol; par MM. CIAMICIAN et SILBER (1).

L'hypochlorite de sodium employé a été préparé avec du chlorate de chaux fraîchement préparé et du carbonate de soude. La dissolution renfermait 50 grammes de chlore actif par litre. On étend de son volume d'eau un demi-litre de cette liqueur et on ajoute peu à peu en agitant 10 grammes de pyrrol. Il y a un notable dégagement de chaleur, accompagné d'une coloration brune, et il se sépare une petite quantité de charbon. On laisse reposer pendant 12 heures et on distille à l'aide de la vapeur d'eau. Il passe de l'ammoniaque et une huile plus lourde que l'eau, formée d'un mélange de pyrrol inattaqué et de pyrrols chlorés. Le résidu de la distillation est acidifié par l'acide sulfurique étendu, et soumis à une nouvelle distillation avec la vapeur. Il distille un corps huileux, qui se solidifie dans le réfrigérant et qui est constitué par du pyrrol tétrachloré, fusible à 110°. Le résidu de la distillation est filtré et épuisé par l'éther; on distille l'éther et on rectifie dans un courant de CO<sup>2</sup>. Le corps qu'on obtient cristallise en lamelles, fusibles à 119-120°; il est constitué par de l'anhydride dichloromaléique C<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. A côté de ce corps il se forme d'autres produits chlorés, quoique en pe-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1743.

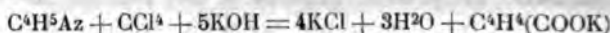


tite quantité. L'hypochlorite de soude scinde donc le pyrrols chlorés, en ammoniacque et en acide dichloromale.

Les auteurs ont étudié d'une manière analogue l'action du bromite de soude. Il se forme dans ce dernier cas seulement de l'imide dibromomaleïque. G. I.

**Sur un nouveau mode de formation de l'acide  $\alpha$ -carbopyrrol en partant du pyrrol ; par MM. CIAMICIAN et SILBERMAN.**

On chauffe pendant vingt-quatre heures, au bain-marie, 10 grammes de pyrrol, 15 grammes de tétrachlorure de carbone, 200 centimètres cubes d'alcool et 25 grammes de KOH dissous dans la plus grande quantité d'eau possible. On évapore au bain-marie, on reprend par l'eau, on filtre, on acidifie et on épuise par l'éther; on reprend par l'éther, on reprend par l'eau bouillante, on filtre, on laisse sécher pendant quelque temps et on filtre à nouveau. Le liquide est additionné d'acétate de plomb. Le précipité plombique est lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré; on épuise par l'éther, on évapore et on achève la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu. Le corps obtenu est de l' $\alpha$ -carbopyrrol à l'état de pureté. Sa formation a lieu d'après la réaction



En remplaçant le  $CCl_4$  par le chloroforme, les auteurs réussissent à obtenir l'aldéhyde correspondante.

En revanche on peut obtenir de l'acide  $\alpha$ -carbopyrrol en faisant agir l'anhydride carbonique sur le pyrrol-potassique. On voit que d'après ces réactions le pyrrol présente beaucoup d'analogie avec les phénols. De tous les modes de formation de l'acide  $\alpha$ -carbopyrrol, celui qui donne de beaucoup les meilleurs rendements consiste dans l'action du carbonate d'ammonium sur le pyrrol. G. DI.

**Sur l'acide aspartique inactif ; par MM. A. MICHAEL et J. F. WING (2).**

En chauffant le malate d'ammonium ou les sels correspondants des acides fumarique ou maléique, Dessaignes a obtenu en 1850 un acide aspartique qu'il considérait comme identique avec celui qui dérive de l'asparagine naturelle. M. Pasteur a vu plus tard que le corps obtenu par Dessaignes est un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1439.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2984.

de l'acide aspartique et qu'il n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée.

Les auteurs ont pensé que l'acide aspartique actif pourrait être rendu inactif sous l'influence de la chaleur. Leur prévision s'est trouvée confirmée, car en chauffant pendant plusieurs heures la solution aqueuse du chlorhydrate d'acide aspartique vers 170-180°, ils ont obtenu un acide inactif offrant tous les caractères de l'acide de Dessaignes. Il est donc bien établi que ce dernier corps possède la constitution d'un acide amidosuccinique.

Les auteurs continueront leurs recherches en étudiant les sels ammoniacaux des acides-phénols : ils ont l'espoir d'obtenir un acide glutamique inactif.

T. S.

**Sur les propriétés optiques de quelques acides amidés ;**  
par MM. E. SCHULZE et E. BOSSHARD (1),

En étudiant les propriétés optiques des acides amidés qui résultent du dédoublement de la cong lutine, soit par l'action de l'acide chlorhydrique, soit par celle de l'eau de baryte en tubes scellés à 150-160°, les auteurs ont constaté que les acides formés sous l'influence de la baryte n'exercent aucune action sur la lumière polarisée, lorsqu'on les examine en solution aqueuse, chlorhydrique ou alcaline, tandis que les acides amidés obtenus en chauffant la cong lutine avec l'acide chlorhydrique dévient, en solution chlorhydrique, le plan de polarisation de la lumière : la leucine et l'acide glutamique se montrant dextrogyres et la tyrosine lévogyre.

Les intéressantes recherches de M. Lewkowitsch (*Bull.*, t. 41, p. 525) sur le dédoublement de l'acide formobenzoylique inactif en deux isomères dextrogyre et lévogyre ont conduit les auteurs à étudier au même point de vue les acides amidés inactifs dérivés de la cong lutine sous l'influence de la baryte. En soumettant l'acide glutamique et la leucine inactifs à l'action du *penicillium glaucum* ils ont obtenu des corps qui, en solution chlorhydrique, dévient à gauche le plan de polarisation, tandis que, dans les mêmes circonstances, la leucine et l'acide glutamique ordinaires sont dextrogyres.

On peut se demander si l'inactivité optique des acides amidés résultant du dédoublement de la cong lutine par l'eau de baryte ne serait point due à certaines influences concomitantes de ce dédou-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1610, et t. 18, p. 388.

blement. En chauffant pendant plusieurs jours, sous pression, la leucine avec l'eau de baryte vers 150-160°, les auteurs ont constaté que ce corps devient complètement inactif. D'autre part, le simple échauffement de la leucine avec de l'eau vers 170-180° ne modifie en rien ses propriétés optiques. Il résulte enfin d'une communication très récente de MM. A. Michael et J. Schreiner qu'il suffit de chauffer pendant plusieurs heures l'acide aspartique avec de l'acide chlorhydrique vers 170-180° pour faire perdre à ce corps son activité optique.

L'obtention de produits inactifs peut donc être attribuée à la circonstance que le dédoublement s'est effectué vers 150-160°. On entrevoit la possibilité de transformer la leucine ou d'autres acides amidés en isomères doués d'un pouvoir rotatoire inactif en faisant disparaître d'abord l'activité optique de ces corps par la méthode qui vient d'être indiquée, et la soumettant ensuite à l'action du *penicillium glaucum*. T.

**Sur les propriétés optiques de la glutamine ;**  
par MM. E. SCHULZE et E. BOSSHARD (1).

Les auteurs ont signalé, il y a deux ans (*Bull.*, t. 40, p. 100), dans le jus de betteraves la présence d'un homologue de la glutamine, la *glutamine*  $C^8H^{10}Az^2O^3$ . Ils ont fait connaître les principales propriétés de ce corps et ont trouvé dans le nitrate de glutamine un réactif qui précipite cette amide et en facilite la séparation.

La présence dans le jus de betteraves de toute substance douée de pouvoir rotatoire devant nécessairement avoir pour effet de fausser la détermination de la richesse saccharimétrique, les auteurs ont étudié la glutamine au point de vue de son activité sur la lumière polarisée. Les solutions aqueuses contenant environ 40/0 d'amide n'ont imprimé aucune rotation sensible au plan de polarisation, mais après l'addition d'un acide une faible déviation à droite devient nettement perceptible. Toutefois comme la quantité de glutamine ne paraît pas dépasser 1 gramme par litre de jus de betteraves, il n'y a nullement lieu de se préoccuper de l'influence minimale que cette substance pourrait exercer sur la rotation lumineuse.

L'acide *glutamique* qui résulte du dédoublement de la glutamine par la baryte est fortement dextrogyre en solution chlorhydrique. Son pouvoir rotatoire concorde avec celui de l'acide glu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 390.

provenant du dédoublement des matières albuminoïdes par l'acide chlorhydrique, comme il fallait d'ailleurs s'y attendre en vertu de l'identité des deux acides déjà établie par des recherches antérieures (*Bull.*, t. 28, p. 270). T. S.

**Notice préliminaire sur quelques dérivés de l'urée ;**  
par M. Robert BEHREND (1).

L'auteur a signalé, il y a environ un an (*Bull.*, t. 42, p. 586), un corps résultant de la combinaison de l'urée et de l'éther acéto-acétique avec élimination d'une molécule d'eau.

Lorsqu'on saponifie cette substance par l'éthylate de sodium, on obtient un sel sodique  $C^5H^7Az^2O^3Na$  dont la solution, traitée par les acides, fournit un corps auquel l'analyse assigne la formule  $C^5H^6Az^2O^3$ . Sous l'influence de l'acide azotique concentré cet acide subit la nitration, en même temps que le groupe méthylé provenant de l'éther acéto-acétique se transforme en carboxyle. On obtient ainsi un acide bibasique dont le sel acide de potassium  $C^5H^3Az^3O^6K + H^2O$  peut perdre de l'acide carbonique dans certaines circonstances pour se convertir en sel potassique d'une nouvelle combinaison nitrée  $C^4H^3Az^3O^4$ .

En réduisant le groupe  $AzO^2$  par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une base qui se combine avec l'acide cyanique pour former la combinaison  $C^5H^6Az^4O^3$ .

L'auteur se réserve l'étude ultérieure de ce corps, dont la composition ne diffère de celle de la xanthine que par une molécule d'eau, et qui, comme cette dernière, donne la réaction de la murexide. T. S.

**Sur quelques dérivés du cyanure de benzyle ;**  
par M. G. LUCKENBACH (2).

*Éther phénylacéto-amidique*  $C^6H^5.CH^2.C(AzH)(OC^2H^5)$ . On fait passer jusqu'à refus de l'acide chlorhydrique sec à travers un mélange refroidi à molécules égales d'alcool absolu et de cyanure de benzyle. On laisse reposer pendant quelque temps. Il se forme un sirop qui fume à l'air et qui renferme 2 molécules d'acide chlorhydrique. On l'expose sur de l'acide sulfurique; il se dégage HCl et il se forme un corps cristallisé en aiguilles; on lave à l'éther et on filtre à la trompe, le résidu est séché dans le vide.

Le *chlorhydrate*  $C^6H^5.CH^2.C(AzH.HCl)(OC^2H^5)$  ainsi obtenu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2846.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1421.

est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans la benzine. Sa dissolution aqueuse se scinde en  $\text{AzH}_3$  et en phénylacétate d'éthyle bouillant à  $226^\circ$ . Il fond à  $60-80^\circ$  et se décompose en chlorure d'éthyle et en phénylacétamide, fondant à  $156^\circ$ . La base libre s'obtient en traitant le chlorhydrate par la soude caustique et en épuisant par l'éther. C'est un liquide doux à l'odorat, d'odeur aromatique qui se décompose par la distillation.

L'éther phénylacéto-imidique chauffé à reflux avec de l'acide acétique fournit l'acétate  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{OC}^2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$ , qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à  $129^\circ$ .

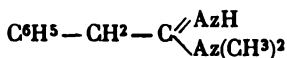
*Phénylacétoamidine*  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH}_2 \end{smallmatrix}$ . On abandonne le chlorhydrate dans même un mélange d'ammoniaque alcoolique et de chlorure d'éther phényl-acéto-imidique.

Au bout de quelques jours on filtre, on évapore l'alcool et on reprend par l'eau et on abandonne à la cristallisation. On obtient ainsi un chlorhydrate qui renferme 2 molécules d'eau de cristallisation. La base libre s'obtient en broyant le chlorhydrate avec la soude caustique concentrée et en essorant sur une plaque poreuse. On reprend par la benzine et on fait cristalliser. La base se présente sous forme de lamelles ou d'aiguilles brillantes, fusibles à  $172-173^\circ$ .

Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans la benzine.

Le chlorhydrate, chauffé à reflux avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, fournit l'acétate  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^2\text{H}_3\text{O} \\ \text{AzH.C}^2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$  décrit plus haut et de l'acétamide. En opérant à froid avec l'anhydride acétique, on parvient à obtenir un dérivé diacéto  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^2\text{H}_3\text{O} \\ \text{AzH.C}^2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$  qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles fusibles à  $172-173^\circ$ ; il se forme en même temps une certaine quantité de mono-acétate, fusible à  $129^\circ$ .

*Diméthylphényl-acéto-amidine symétrique*  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{smallmatrix}$ . On additionne une dissolution alcoolique concentrée et étendue d'eau, de méthylamine, de chlorhydrate d'éther phényl-imidique. Au bout de quelques jours, le chlorhydrate de diméthylée se dépose sous forme de prismes. La base libre s'obtient par l'action de la soude; elle est d'abord huileuse et cristallise dans le vide sec.

*Diméthyl-phénylacéto-amidine dissymétrique.*

Obtenue comme le corps précédent en remplaçant la méthylamine par la diméthylamine. Son chloroplatinate est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

On a préparé d'une manière analogue la diéthyl-phényl-acéto-amidine.

La base diphénylique  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$  s'obtient en chauffant à 60° 1 molécule du chlorhydrate de l'éther avec 3 molécules d'aniline et de l'alcool absolu. Au bout de quelques jours, on filtre et on évapore le liquide filtré. Le résidu est épuisé par l'eau, qui enlève l'excès d'aniline. La base restante est purifiée par cristallisation dans l'alcool. Elle forme des aiguilles aplaties, fusibles à 107-108°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

G. DE B.

Sur quelques dérivés de Pisophthalonitrile et du téréphthalonitrile : par M. G. LUCKENBACH (1).

On prépare l'isophthalonitrile par la distillation sèche d'un mélange de méta-disulfonate de calcium et de cyanure de potassium. Le produit est purifié par cristallisation dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Il fond à 156°, mais renferme une petite quantité du dérivé pur.

Pour le séparer entièrement de son isomère, il faut le transformer en thio-isophthalamide. Voici comment il convient d'opérer :

On dissout 1 partie de nitrile brut dans 12 parties d'alcool, et on additionne cette dissolution de 1 partie d'ammoniaque alcoolique concentrée. On chauffe au bain-marie et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur. On laisse reposer pendant 12 heures. Il se dépose en abondance des cristaux jaunes qu'on filtre et qu'on reprend par l'alcool. La majeure partie se dissout et cristallise en aiguilles fusibles à 199-200°. Ce corps est constitué par la thio-isophthalamide  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \nearrow \text{CS} \cdot \text{AzH}_2 \\ \searrow \text{CS} \cdot \text{AzH}_2 \end{array}$ . La partie insoluble dans l'alcool se présente sous forme d'une poudre jaune de soufre, elle fond à 263° en se décomposant en  $\text{H}_2\text{S}$  et en téréphthalonitrile. La thio-isophthalamide se transforme aisément en nitrile en faisant bouillir la solution alcoolique avec de l'acétate

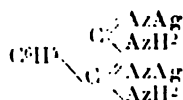
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1421.

le produit. Le produit pur fond à 159-160°, le point d'ébullition est 22°.

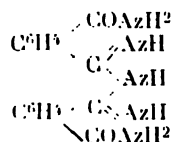
*Ether isophtalique amorphe*  $C^6H^3(C_6AzHCO_2H)^2$ . On fait passer un courant de HCl dans une dissolution d'isophtalonitrile mélangé de benzène et d'alcool. On laisse reposer pendant jours, on filtre, on lave à l'éther et on dessèche dans le présence de sulfate et d'acide sulfurique. Le corps obtenu est un hydrate de l'éther; il absorbe l'humidité. Sa diacétate se dissout en chlorure d'ammonium et en éther. Il se ramollit à 250° et fond au-dessus de 270°, et se compose fortement en chlorure d'ammonium et en isophtalate. Le chlorhydrate se compose par la soude caustique formant un produit cristallisé dans l'éther en aiguilles incolores, f. 66°. Il se décompose à 120°.

La base méthylee correspondante, préparée d'une manière connue, fond à 59-62°.

*Isophtaldiamide*. On ajoute 1 partie de chlorhydrate d'isophtalo-madique à 10 parties d'ammoniaque alcoolique concentrée. On évapore pour chasser l'ammoniaque et on laisse refroidir. Le chlorhydrate de l'amidine se sépare sous forme d'aiguilles fines, fibre  $C^6H^3C_6AzH_2AzH^2$  obtenue par l'action de l'acide caustique est peu stable et n'a pu être purifiée par cristallisation. Le chlorophosphate, peu soluble, forme des cristaux rouges; une donne un composé argentique qui a pour formule



En chauffant à reflux du chlorhydrate d'isophtalo-amidate de sodium fondu et de l'anhydride acétique, on obtient un corps insoluble dans les dissolvants usuels, qui paraît avoir la formule  $C^6H^3Az_2O_2$ ; l'auteur lui attribue la formule de la suivante :



*Ether isophtaldimido-thioéthylque*  $C^6H^3[C_6AzH_2SC^2H_5]$  fait passer un courant de HCl à travers une dissolution d'iso-

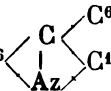
**Nitrile** et d'éthyl-mercaptan dans l'éther acétique. On laisse reposer pendant quelque temps, on filtre, on lave à l'éther et on dessèche. Le corps obtenu est un chlorhydrate; il attire fortement l'humidité de l'air. L'eau le décompose en chlorure d'ammonium et en éther thiophthalique  $C^6H^4(COSC^2H^5)^2$ . Chauffé, il donne une masse résineuse d'où on n'est pas parvenu à extraire un corps défini.

**Téréphtalamidine.** Le nitrile brut dont il a été question plus haut, traité par l'acide chlorhydrique en dissolution alcoolique, fournit un mélange d'éther imidique méta- et para-. Le chlorhydrate brut traité par l'ammoniaque alcoolique se dissout en partie; le résidu est constitué par le chlorhydrate de téréphtalamidine, insoluble dans l'alcool. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Ce corps forme des sels bien définis avec le dérivé correspondant de la série méta-. La base libre n'a pu être obtenue à l'état de pureté.

G. DE B.

Sur la phényl- $\beta$ -naphtaeridine; par M. Ch. RIS (1).

**Benzoyl- $\beta$ -dinaphtylamine**  $(C^{10}H^7)^2AzC^7H^5O$ . — On chauffe de la  $\beta$ -dinaphtylamine avec du chlorure de benzoyle en excès jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. On traite par le carbonate de soude à l'ébullition et on purifie le résidu par cristallisation dans la benzine. Ce corps forme des aiguilles fusibles à  $172^\circ$ , solubles dans l'acide acétique et la benzine bouillants, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

**Phénylnaphtacridine**  $C^{10}H^6$    $C^{10}H^6$ . — Cette substance se

forme par l'action du chlorure de benzoyle sur le corps précédent. On l'obtient aisément en chauffant pendant 8 heures à reflux au bain d'huile 1 partie de  $\beta$ -dinaphtylamine et 3 parties de chlorure de benzoyle. On peut encore chauffer à  $240^\circ$  du chlorure de zinc en excès et de la benzoyl- $\beta$ -dinaphtylamine ou du chlorure de zinc avec un mélange de  $\beta$ -dinaphtylamine et d'acide benzoïque. Dans ce dernier cas, la température doit être portée à  $280^\circ$ . La phénylnaphtacridine est peu soluble à froid dans la benzine, soluble à chaud; elle fond à  $297^\circ$ . Le gaz acide chlorhydrique donne dans la solution benzoïque une poudre jaunâtre, cristalline, constituée par un chlorhydrate; l'eau la décompose. Le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2029.



*sulfate* obtenu en additionnant la solution acétique d'acide *rique concentré* forme des aiguilles jaunâtres. Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles jaunes, brillantes; il se forme en ajoutant du chlorure de platine à une dissolution d'acridine dans l'acide acétique chargé d'acide chlorhydrique. G. DE

Sur la butylacridine et l'acide acridyl-benzoïque ;  
par MM. BERNTHSEN et TRAUBE (1).

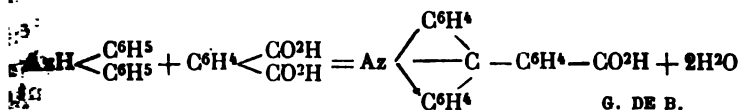
*Butylacridine*  $C^{13}H^8Az(C^4H^9)$ . — On chauffe un mélange de trois parties d'acide valérianique et de trois parties de diphenylamine avec cinq parties de chlorure de zinc à 200–220° pendant vingt heures. On épuise la masse par l'acide sulfurique et le sulfate de butylacridine est séparé de la diphenylamine par la soude; on redissout la base résineuse dans l'acide chlorhydrique; par évaporation, on obtient des cristaux piqués, du chlorhydrate qu'on dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool fond à 191°. Le *nitrate* cristallise en aiguilles de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 139°. Ces sels sont doués d'une fluorescence d'un vert bleuâtre. Le *chromate* est peu soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles orangées. La *base libre* n'a pas été obtenue à l'état de cristaux; elle se résinifie rapidement à l'air.

Le chlorhydrate de butylacridine est réduit à l'ébullition avec un excès de poudre de zinc. Le produit de réduction est insoluble dans les acides. On filtre et on épuise le résidu par l'alcool. Par le refroidissement, il se sépare des lamelles blanches brillantes, du produit de réduction  $C^{13}H^{10}Az(C^4H^9)$ , fusibles à 90–92°.

*Acide acridyl-benzoïque*  $C^{13}H^8Az.C^6H^4.CO^2H$ . — On chauffe pendant dix à quatorze heures, à 180–200°, 30 grammes d'acide phtalique avec 45 grammes de diphenylamine et 75 grammes de chlorure de zinc. On épuise par l'alcool, on précipite par l'eau, on redissout dans la soude et on précipite la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique étendu. On purifie le produit obtenu par cristallisation dans l'acide chlorhydrique bouillant. On obtient le chlorhydrate de l'acide acridyl-benzoïque. L'acide libre cristallise en prismes, fusibles à 163°. Ses dissolutions sont douées d'une fluorescence verte. Il se dissout dans la soude caustique en donnant une liqueur douée d'une fluorescence d'un vert

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1508.

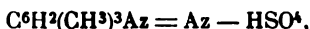
**Sel:** Le sel sodique a été obtenu à l'état cristallisé en ajoutant de la soude caustique concentrée à la dissolution aqueuse chaude. Au refroidissement, il se sépare des lamelles ou des aiguilles peu solubles. L'acide acridyl-benzoïque se transforme, sous l'influence des réducteurs, en un dérivé hydrogéné qui ne jouit plus des propriétés basiques. La formation de l'acide acridyl-benzoïque peut être exprimée par l'équation suivante :



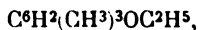
**Sur l'action de l'alcool sur les sels diazoïques ;**  
par M. S. HALLER (1).

On admet généralement que dans la décomposition des dérivés diazoïques par l'alcool bouillant, le groupe  $\text{Az}=\text{Az}$  est remplacé par l'hydrogène.

Toutefois la réaction n'est pas toujours très nette. Les recherches de l'auteur prouvent qu'elle est parfois accompagnée d'un phénomène d'éthérification. En décomposant par exemple par l'alcool bouillant le sulfate de diazocumène,



(obtenu par l'action du gaz nitreux sur le sulfate de la cumidine solide), on a obtenu un *éther éthylique de cuménol*



bouillant à 211-215°, à côté d'une très petite quantité d'hydrocarbure.

Dans les mêmes circonstances, le sulfate de diazobenzine fournit du phénétol, le sulfate de  $\beta$ -diazonaphtaline l'*éthyl- $\beta$ -naphtol*  $\text{C}^{10}\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$  et très peu de naphthaline.

Ces réactions peuvent être exprimées par l'équation générale ;



où R indique un radical hydrocarboné monovalent. G. DE B.

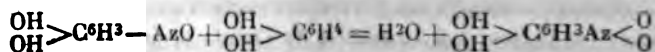
**Sur l'azorésorcine et l'azorésorufine ;** par MM. BRUNNER et KRAEMER (2).

Les auteurs ont étudié les corps obtenus autrefois par Welsky en faisant agir les vapeurs nitreuses sur la résorcine. La

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1887.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1847.

diazorésorcine de Weselsky, qu'ils nomment azorésorcine, se forme d'après eux en deux phases : il se produit d'abord la nitrosorésorcine, qui, en réagissant sur une deuxième portion de résorcine, fournit l'azorésorcine

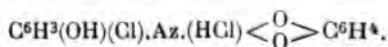


En chauffant l'azorésorcine à 210° avec de l'acide sulfurique concentré, il se forme de l'azorésorufine.

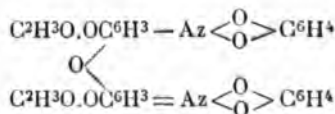
D'après un travail de Bindschedler et Busch, cette substance se forme en faisant agir le nitrite d'amyle sur la résorcine monosodique. On peut l'obtenir encore en chauffant 5 grammes de résorcine avec 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 40 grammes de réactif de Liebig ou, d'après Brunner, en chauffant à 170° un mélange de résorcine, de nitrobenzine et d'acide sulfurique concentré.

L'azorésorufine est d'un rouge brun soluble dans les alcalis. Les solutions alcalines présentent une fluorescence rouge caractéristique.

*Action du chlorure d'acétyle sur l'azorésorcine.* — Cette réaction est complexe. On obtient des lamelles d'un jaune d'or qui sont substituées par un chlorhydrate qui a pour formule



Les eaux mères renferment un corps résineux, soluble dans les alcalis. Si on remplace le chlorure d'acétyle par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, on obtient un dérivé acétylique, constitué par un anhydride auquel les auteurs ont attribué la formule



*Action de l'acide chlorhydrique sur l'azorésorcine.* — En chauffant pendant 1 heure à 100° de l'azorésorcine avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se forme une substance cristalline violette ; on verse dans l'eau ; il se précipite une poudre rouge, qu'on lave, qu'on dessèche et qu'on épuise par l'éther.

Par évaporation du dissolvant, on obtient des lamelles

**Préparées** d'éclat métallique, constituées par du *chlorhydrate d'azorésorufyle*  $C^{14}H^{14}Cl^2Az^2O^5 \cdot 2HCl$ .

**Action des réducteurs sur l'azorésorcine.** — En chauffant de l'azorésorcine avec de l'éther et de l'acide chlorhydrique, il se forme en définitive une liqueur verte. Par le refroidissement il se sépare des lamelles nuancées, facilement oxydables, qui ont pour formules  $C^{18}H^{16}Az^4O^{13} + 4HCl + 4H^2O$ . Ce produit, desséché au bain-marie, constitue une poudre bleue, qui se dissout dans l'alcool et dans l'acétone additionnés de quelques gouttes d'acide chlorhydrique en donnant une liqueur bleue. Par le refroidissement, il se sépare de longues aiguilles ressemblant au permanganate de potasse qui ont pour formule  $C^{18}H^{16}Az^4O^{13} + 3HCl$ , si on a employé l'alcool, et  $C^{18}H^{16}Az^4O^{13} + HCl$ , si on s'est servi d'acétone comme dissolvant. Les auteurs considèrent ces corps comme des anhydrides complexes de l'azorésorufine.

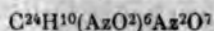
L'azorésorcine, chauffée avec du zinc et de l'acide chlorhydrique concentré, fournit une liqueur bleue, qui dépose à froid des cristaux d'un bleu foncé à éclat cuivré qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique. Ce corps est de la *tétrahydro-azorésorufine*  $C^{24}H^{16}Az^2O^7 \cdot H^4$ .

**Action du brome sur l'azorésorcine.** — On dissout l'azorésorcine dans de la soude caustique et on additionne la liqueur de brome jusqu'à odeur persistante. Il se forme un précipité brun, on filtre, on lave et on reprend par l'alcool; par évaporation du dissolvant, on obtient une masse brillante cantharidée qui se dissout en bleu dans l'alcool en donnant un liquide bleu doué d'une fluorescence d'un rouge brun. Ce corps a pour formule  $C^{12}H^7Br^2AzO^4 \cdot HBr$ ; c'est du *bromhydrate de dibromoazorésorcine*. En faisant agir le brome à chaud, on obtient du *bromhydrate d'hexabromoazorésorufine*  $C^{24}H^{10}Br^6Az^2O^7 \cdot HBr$  sous forme d'une masse rouge, amorphe, soluble dans l'alcool en violet. La liqueur possède une magnifique fluorescence d'un rouge de sang.

**Action de l'acide nitrique sur l'azorésorcine.** — On chauffe 4 grammes d'azorésorcine avec 40 grammes d'acide nitrique  $D=1.37$ . Dès qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, on cesse de chauffer et on laisse reposer jusqu'à ce qu'une goutte de liquide se colore en brun par l'ammoniaque. En refroidissant vers  $0^\circ$ , il se sépare des petits cristaux brillants à éclat cantharidé qu'on lave à l'acide nitrique étendu et qu'on dessèche dans le

vide sur l'acide sulfurique. Ce corps est de la *trinitro-sorcine*  $C^{12}H^6(AzO^3)^3AzO^3$ ; il se dissout en bleu indigo dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'alcool le décompose à la longue sous l'influence des alcalis.

En remplaçant dans la réaction précédente l'azorésorcine par l'azorésorufine, on obtient l'*hexanitrazorésorufine*



sous forme d'aiguilles vertes, solubles en pourpre dans l'alcool.

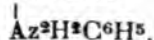
G. DE

**Sur l'action de la phénylhydrazine sur les cyanhydrines de l'aldéhyde benzoïque, de l'aldéhyde ordinaire et du camphre; par M. Arnold REISSERT (1).**

La cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque a été traitée à température ordinaire par une dissolution alcoolique de phénylhydrazine.

Il se sépare des cristaux fusibles à  $152^{\circ},5$  constitués de benzylidène-phénylhydrazine  $C^6H^5CH=Az^2H.C^6H^5$ . Ce corps prend naissance en faisant agir l'acide phénylchloroacétique  $C^6H^5CHCl.CO^2H$  sur la phénylhydrazine.

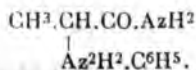
L'action de la phénylhydrazine sur la cyanhydrine de l'aldéhyde lactique (nitrile  $\alpha$ . lactique) est tout autre. Il se forme à la température ordinaire un corps qui cristallise dans la ligroïne en cristaux incolores, fusibles à  $58^{\circ}$ , qui sont constitués par le nitrile  $\alpha$ . phényl-hydrazido-propionique  $CH^3.CH.CAz$



Ce corps, chauffé avec les acides ou avec les alcalis, se décompose en l'acide cyanhydrique et il se régénère de l'éthylidène-phénylhydrazine.

On peut transformer ce nitrile en amide, en opérant de la manière suivante:

On le dissout à froid dans l'acide chlorhydrique concentré. Après quelques jours de repos, on neutralise par l'ammoniaque. Il se sépare une huile brune, qui ne tarde pas à se solidifier. On épuise les liqueurs par l'éther. Le produit brut est purifié par des dissolutions répétées dans l'acide chlorhydrique et des précipitations par l'ammoniaque. La substance pure fond à  $110^{\circ}$ . Sa formule est



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1451.

Elle forme avec les acides des sels solubles qui réduisent la liqueur de Fehling à chaud.

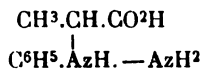
Acide  $\alpha$ . *phényl-hydrazido-propionique*  $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{Az}^2\text{H}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ .

On fait bouillir le corps précédent avec de la soude caustique, il se dégage de l'ammoniaque et tout entre en dissolution ; on précipite par l'acide chlorhydrique, on lave et on fait bouillir le produit avec de la craie et du noir animal ; on filtre et on précipite la liqueur claire par l'acide chlorhydrique ; le produit obtenu, qui est stable à l'air, est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient des aiguilles brillantes, fusibles à 187°, solubles à chaud dans l'alcool. On obtient l'*éther éthylique* de cet acide en dissolvant le nitrile dans un excès d'alcool absolu, et en saturant par l'acide chlorhydrique ; il se forme des cristaux jaunes ; on filtre et on sèche ; le corps obtenu, qui est un chlorhydrate, est précipité par l'ammoniaque sous forme d'une huile qui se solidifie dans le vide sec. On redissout dans l'alcool et on précipite par l'eau. On obtient des aiguilles soyeuses, fusibles à 116°, constituées par l'éther éthylique cherché, pur. Cette substance jouit de propriétés basiques bien accentuées. Le chlorhydrate renferme 1 molécule de HCl.

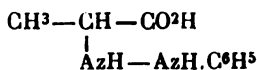
Pour déterminer la constitution de ces produits, l'auteur les a soumis à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique ; il se forme de l'acide  $\alpha$ . *anilido-propionique*  $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ , fusible à



162°, et de l'ammoniaque. Le reste propionique  $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$  est donc uni à l'atome d'azote qui renferme le phényle ; en d'autres termes, les corps décrits jusqu'ici sont des dérivés hydraziniques dissymétriques. L'acide  $\alpha$ . *phényl-hydrazidopropionique*, par exemple, a pour formule



L'acide  $\alpha$ . *phényl-hydrazidopropionique* préparé il y a quelque temps par Fischer et Jourdan, par réduction de l'acide *phényl-hydrazine-pyruvique*, fond à 152-153° et diffère de l'acide isomère obtenu par l'auteur ; c'est donc probablement un dérivé symétrique de la formule

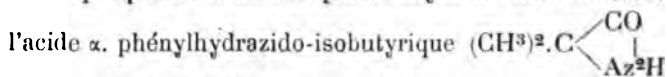


*Action de la phénylhydrazine sur l'α-cyanhydrine de (nitrile α. oxy-isobutyrique).* — On chauffe pendant 4 h au bain-marie, la cyanhydrine de l'acétone avec le 1/3 de quantité calculée de phénylhydrazine dans un siphon à eau. On épuise par l'éther et on traite la dissolution étherée par chlorhydrique étendu qui enlève la phénylhydrazine inerte. On évapore l'éther et on purifie par cristallisation dans la benzine. On obtient des aiguilles incolores, fusibles à 70°, constituant le nitrile de l'acide α. phénylhydrazido-isobutyrique



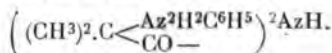
Pour transformer ce corps dans l'acide correspondant, on le dissout par petites portions à la fois dans de l'acide sulfurique concentré ; on chauffe légèrement au bain-marie ; lorsqu'une réaction plus vive se manifeste, on ajoute encore de l'acide. On donne plus la réaction du cyanogène, après ébullition avec du soude caustique, on étend fortement d'eau, on neutralise avec l'ammoniaque et on évapore à siccité.

Le résidu est épuisé par l'alcool absolu ; la solution alcoolique est évaporée, fournit une masse cristalline, rougeâtre, qu'on dissout dans la benzine et qu'on précipite par la ligroïne. On obtient un corps qui est constitué par l'anhydride intra-moléculaire



Ce corps fond à 175° ; il est soluble dans les dissolvants organiques sauf dans la ligroïne et l'eau, et ne réduit la liqueur de Fehling à froid ni à l'ébullition. Il se dissout dans la soude caustique bouillante en donnant un sel qui, par l'addition d'acide, reconstitue l'anhydride intra-moléculaire.

*Imide α. phényl-hydrazido-isobutyrique*

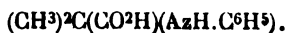


Ce corps se forme en petite quantité dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur le nitrile, si on a soin de ne pas précipiter l'action. On le prépare d'une manière plus avantageuse en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique de l'α. phényl-hydrazido-isobutyro-nitrile.

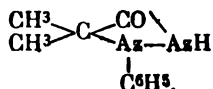
On filtre, on évapore et on décompose par l'ammoniaque le chlorhydrate obtenu. On purifie le produit en le dissolvant dans la benzine et en précipitant par la ligroïne. L'imide fond

elle réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition. C'est une base bien caractérisée, très soluble dans les acides. Le chlorhydrate renferme 3 molécules d'acide chlorhydrique pour 1 molécule d'imide. La soude caustique se scinde en ammoniaque et en anhydride intra-moléculaire décrit plus haut.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne de l'ammoniaque et l'acide  $\alpha$ . anilido-isobutyrique fusible à 184°,



D'après cette réaction, la constitution de l'anhydride intra-moléculaire de l'acide  $\alpha$ . phényl-hydrazido-isobutyrique est exprimée par la formule suivante



G. DE B.

Sur l'action du pentachlorure de phosphore et de l'anhydride phosphorique sur la benzoyl- $\beta$ .naphtyl-phénylamine et sur la benzoyl-di- $\beta$ .naphtylamine; par MM. CLAUS et RICHTER (1).

*Benzoyl- $\beta$ -naphtyl-phénylamine*  $\text{Az}(\text{C}_6\text{H}_5)(\beta.\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{CO.C}_6\text{H}_5)$ .

— On chauffe à 60° la base secondaire, fusible à 108°, avec du chlorure de benzoyle; on traite par le chloroforme et la vapeur d'eau, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool. On obtient des aiguilles incolores, fusibles à 147-148°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans la benzine et l'acide acétique.

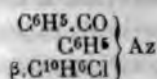
La potasse alcoolique à l'ébullition scinde facilement ce corps en acide benzoïque et en une résine, produit de transformation de l'amine secondaire.

En chauffant une molécule d'un dérivé benzoylé avec une molécule de  $\text{PCl}_5$ , il se dégage à 50° de l'acide chlorhydrique; en élevant la température, il distille  $\text{PCl}_3$ . Il est préférable d'opérer la réaction au sein du chloroforme. Une ébullition de quatre heures suffit pour la rendre complète; on purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'alcool. On obtient des aiguilles incolores, fusibles à 152°, qui ont pour formule  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{ClAzO}$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1590.



Ce corps renferme le chlore dans le noyau naphtylique

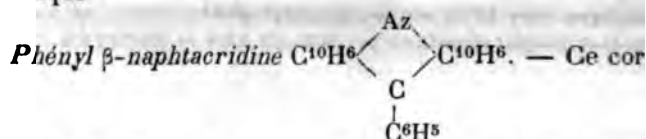


car, dans les mêmes circonstances, la benzoyl-di- $\beta$ -naph fournit un corps dichloré.

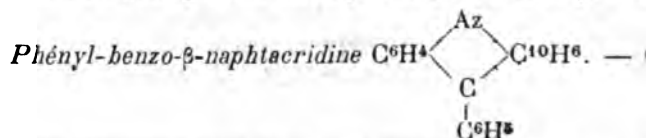
Le dérivé benzoylé forme une poudre incolore, fusible. Traité comme le corps précédent par  $\text{PCl}^5$  en solution formique, il fournit un dérivé dichloré  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})(\beta.\text{C}^{10}\text{H}^6)$  fusible à  $203^\circ$ .

Il résulte de ces recherches que le radical *naphyle* joue les amines tertiaires de la propriété de scinder le  $\text{PCl}^5$  température en  $\text{PCl}^3$  et en chlore, qui entre dans les mo

Les auteurs ont étudié encore l'action de l'anhydride p rique sur les composés naphtyliques mentionnés plus ha ces circonstances, il se forme des bases appartenant à acridique.



tient en chauffant un mélange de dinaphtylamine, une partie benzoïque et une et demie à deux parties d'anhydride p rique. On épuise par la potasse caustique et par l'eau; le desséché est soumis à la sublimation. On obtient des d'un jaune clair, fusibles à  $294^\circ$ . Ce corps est doué de propriétés basiques. On obtient un chlorhydrate en faisant du gaz  $\text{HCl}$  dans la dissolution acétique de la base sous forme lamelles rouges, qui sont décomposées par l'eau et par l'a



tient ce corps en faisant agir  $\text{P}^2\text{O}^5$  sur un mélange de  $\beta$ -n phénylamine et d'acide benzoïque. Elle cristallise en a presque blanches, fusibles à  $198^\circ$ . Le chlorhydrate est r ment stable; il peut être purifié par cristallisation dans l'al

dans l'eau additionnés de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Ces bases paraissent avoir peu de tendance à donner des produits d'addition.

G. DE B.

**Sur les dérivés de la para-oxy-diphénylamine ;**

par MM. Max PHILIP et Arthur CALM (1).

Les auteurs ont préparé la para-oxy-diphénylamine en modifiant le procédé de M. A. Calm (2). Quand le mélange d'aniline, d'hydroquinone et de chlorure de calcium a été chauffé à 250-280° pendant 10 heures, le produit de la réaction est traité par l'acide chlorhydrique et la liqueur filtrée est précipitée par l'acétate de sodium. Le corps obtenu est soumis à la distillation dans un courant d'hydrogène; la base passe vers 340°. On purifie cette dernière par cristallisation dans la benzine.

*Bromhydrate de para-oxy-diphénylamine*  $C^{12}H^{11}AzO.HBr$ . — Ce sel se précipite sous la forme d'aiguilles colorées faiblement en rouge quand on fait passer du gaz HBr à travers une solution refroidie à zéro de la base dans la benzine. Il se décompose à l'air humide.

*Nitroso-para-oxy-diphénylamine*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ Az \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ AzO \end{smallmatrix} C^6H^5$ . — Ce corps

se prépare en ajoutant une solution aqueuse à  $\frac{1}{200}$  de  $NaAzO^2$  à la base dissoute dans l'acide chlorhydrique; le mélange se fait à zéro. Il se dépose au bout de quelque temps des lamelles cristallines jaunâtres, solubles dans la benzine, l'alcool et l'acétone, fusibles vers 95°, en se décomposant partiellement. Ce composé se dissout dans l'acide sulfurique concentré qu'il colore en bleu violet par l'addition de phénol.

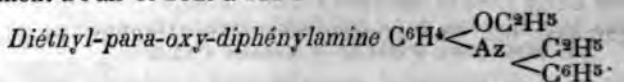
*Diméthyl-para-oxy-diphénylamine*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ \diagup \\ Az \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ CH^3 \end{smallmatrix} C^6H^5$ . — On

chauffe pendant 2 à 3 heures à 120-130° des quantités correspondantes à une molécule de para-oxy-diphénylamine, 2 molécules d'iode de méthyle et 2 molécules de potasse, avec un peu d'alcool méthylique. La masse est ensuite traitée par une lessive étendue de soude et épuisée par l'éther qui abandonne la base par évaporation. On purifie cette dernière en la distillant dans un courant d'hydrogène.

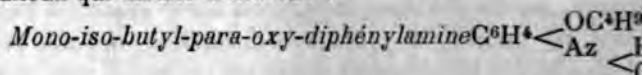
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2431.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 2786.

C'est un liquide huileux, possédant une odeur qui rappelle celles de géranium et de violette ; il se colore en brun à l'air et bout à 313°.



préparation est analogue à celle de la base précédente. huileux qui distille à 318-320°.

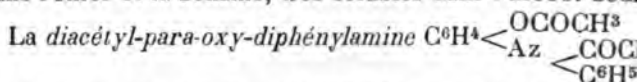


— Ce corps se forme quand on chauffe à 150° pendant des quantités correspondantes à une molécule de para-oxydiphénylamine, 2 molécules d'iodure d'isobutyle et 2 molécules de base additionnée d'un peu d'alcool isobutylique. Le traitement est semblable à celui qui concerne les deux précédents.

La monobutylparaoxydiphénylamine cristallise en lamelles à 68°.

La *formyl-para-oxy-diphénylamine*  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzO.COH}$  se prépare en chauffant au réfrigérant ascendant pendant 2 à 3 heures la para-oxy-diphénylamine avec un excès d'acide formique, une petite quantité de formiate de sodium, et en neutralisant exactement la masse par la soude étendue, ce qui précipite la base. Celle-ci est recueillie sur un filtre, séchée et purifiée par plusieurs cristallisations dans la benzine ou dans l'alcool.

On obtient des aiguilles blanches, fusibles à 178°, dans l'éther et la benzine, très solubles dans l'alcool bouillant.



est obtenue en chauffant à 130-140° pendant 2 heures avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, des cristaux prismatiques fusibles à 120°.

Le dérivé *dibenzoylé* cristallise en petits prismes jaunes, fusibles à 185°.

*Dinitrodibenzoyl-para-oxy-diphénylamine.* — On a ajouté à une solution de dibenzoyl-para-oxy-diphénylamine dans l'acétate de sodium, de l'acide nitrique fumant, préalablement additionné d'acide acétique ; le tout a été chauffé pendant quelque temps à 45-50°, jusqu'à l'apparition de vapeurs rutilantes. Le c

autre se sépare sous la forme de flocons bruns quand on verse le produit de la réaction dans l'eau. Il est purifié par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique cristallisable.

Le composé est une poudre cristalline jaunâtre fusible à 194-195°.

G. GRINER.

Sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action sur l'acide azotique fumant; par M. P. VAN ROMBURGH (1).

L'auteur a déjà prouvé (même recueil, t. 3, p. 342) que l'acide azotique, en agissant sur les anilines bisubstituées, les transformait en tétranitrilines monosubstituées, trois groupes  $\text{AzO}^2$  étant dans le noyau, le quatrième s'étant substitué à un groupe alcoolique de  $\text{AzX}^2$ . Il en est tout autrement des dérivés de la sulfophénylamide qui se comportent comme les composés de la série grasse étudiés par M. Franchimont.

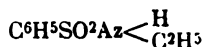
**Sulfophényldiméthylamide**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^2\text{Az}(\text{CH}_3)^2$ . — Préparé, comme tous les corps suivants, en mêlant le chlorure



à la solution aqueuse de l'amine correspondante, ce corps fond à 47-48°. Il est soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau. L'acide azotique donne, avec lui, de la nitrodiméthylamine qui fond à 57° et bout à 187°.

**Sulfophényldiéthylamide**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^2\text{Az}(\text{C}_2\text{H}_5)^2$ . — Point de fusion 42°.

L'acide azotique oxyde un des groupes  $\text{CH}_3$  et donne la sulfophénylmonéthylnitramide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^2\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ . Ce même corps se produit avec la sulfophénylmonéthylamide



(fusion 58°).

Le dérivé méthylque correspondant se forme avec la sulfophénylmonométhylamide.

Il semble donc qu'une nitramine ne peut se former qu'avec un groupe  $\text{AzH}^2$  biméthylque.

P. A.

Sur la soi-disant phthalylacétamide; par M. W. ROSER (2).

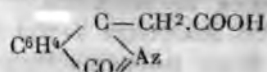
La phthalylacétamide de M. Gabriel est un acide qu'il convient peut-être de désigner sous le nom d'acide phthalimidylacétique.

(1) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, t. 3, p. 7.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 2623.

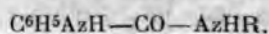
La solution de son sel ammoniacal donne avec le chlorure de calcium un précipité cristallin blanc, à peu près insoluble pour composition  $(C^{10}H^6O^3Az)^2Ca + H^2O$ . Le précipité est soluble à chaud et cristallise en petits prismes  $(C^{10}H^6O^3Az)^2Ba + 4H^2O$ . Le sel d'argent  $C^{10}H^6O^3AzAg$  est soluble et amorphe.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide avec de la potasse, il y a libération d'ammoniaque et formation d'acide acétophénilique. La formule la plus probable pour l'acide phthalique (phthalylacétamide) est



**Action de l'isocyanate de phényle sur les composés**  
par M. B. KUHN (1).

Gebhard a montré que l'isocyanate de phényle réagit avec les amines primaires et secondaires en donnant comme produit d'addition des urées substituées de la formule



L'auteur s'est proposé d'étudier quels sont les produits qu'on obtient en faisant agir ce cyanate sur les amines présentant des caractères moins basiques.

Si l'on prend la benzamide et qu'on la chauffe à 150° avec l'isocyanate de phényle, on obtient la *phénylbenzoylurée*  $C^6H^5AzH-CO-AzHC^7H^5O$  qui cristallise en aiguilles fusibles à 199°.

La propionamide donne dans les mêmes conditions la *propionurée symétrique* qui cristallise en prismes fusibles à 100°.

La phénylacétylurée s'obtient d'une façon analogue.

La *diphénylacétylurée* s'obtient en partant de l'acétylurée identique à celle que Mac Creath prépare en traitant la phénylguanidine par l'anhydride acétique.

L'acide phényluramidobenzoïque  $C^{14}H^{12}Az^2O^3$  s'obtient en faisant réagir l'isocyanate de phényle avec l'acide méta-amidobenzoïque dans un tube scellé pendant 2 heures à 100°. Il cristallise en aiguilles fusibles à 270°, solubles dans l'alcool et les alcalis, insoluble dans l'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2880.

L'acide  $\alpha$ -amidopropionique traité par l'isocyanate donne la phénylurée et la phénylméthylhydantoïne que l'auteur n'a pas isolés mais qu'il a transformés en acide phénylméthylhydantique  $C^{10}H^{12}Az^2O^3$ .

La phénylhydrazine donne avec le cyanate un corps cristallisant en belles aiguilles fusibles à  $100^\circ$ ; auquel l'auteur donne le nom de diphénylsemicarbazide  $C^{13}H^{13}Az^3O$ . G. L.

Sur les produits de substitution des  $\beta$ -lactones aromatiques par M. A. BASLER (1).

D'après les nouvelles recherches de l'auteur le point de fusion de la  $\beta$ -alanine est situé à  $166-167^\circ$  et non à  $170^\circ$ .

Par l'action d'une dissolution alcoolique de chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique sur une dissolution étherée d'acide p.-nitrophényllactique, on n'obtient pas de lactone, mais des éthers de l'acide lactique.

L'acide p.-nitrophényl- $\beta$ -bromopropionique, traité par une molécule de KOH à froid, fournit nettement la lactone; un excès de KOH donne lieu à la formation d'acide p.-nitrophényllactique.

La  $\beta$ -lactone, traitée par la potasse aqueuse à 10 0/0, ne fournit, même à chaud, que de l'acide p.-nitrophényllactique. Chauffée au bain-marie avec de l'acide bromhydrique saturé à  $0^\circ$  et de l'alcool, elle se transforme en éther de l'acide p.-nitrophényl- $\beta$ -bromopropionique.

Action de l'ammoniaque et des bases aromatiques sur l'acide p.-nitrophényl- $\beta$ -bromopropionique et sur la p.-nitrophényl- $\beta$ -lactone. — En opérant à une température modérée, l'acide et la lactone fixent une molécule d'ammoniaque en donnant un seul et même corps, fusible à  $166-167^\circ$ , insoluble à froid dans les solvants usuels et dans le carbonate de soude. Les alcalis caustiques le décomposent à chaud avec dégagement d'ammoniaque; la solution aqueuse dissout à chaud l'oxyde de mercure; par le refroidissement, il se sépare des cristaux jaunâtres. Le bromhydrate et le chlorhydrate sont peu stables.

L'acide sulfurique concentré transforme le produit en une substance fusible à  $180^\circ$ , qui ne renferme plus d'ammoniaque. L'acide sulfurique étendu donne lieu à la formation d'acide p.-nitrophényllactique, fusible à  $125-128^\circ$ . On a également préparé un dérivé acétylé, fusible à  $146-150^\circ$ , en faisant agir à la température du bain-marie l'anhydride acétique sur le corps fu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1494.

sible à 166°. Ce dernier paraît être constitué par l'acide nitrophényllactique.

L'auteur a également étudié l'action de l'aniline sur les corps mentionnés précédemment. L'action diffère jusqu'à un point de celle exercée par l'ammoniaque, ainsi qu'il résulte des faits suivants.

*Action de l'aniline sur l'acide p.-nitrophényl- $\beta$ -bromonitrique.* — On dissout 9 grammes d'acide bromé dans 10 mètres cubes d'alcool absolu, et on ajoute à la dissolution 6<sup>cc</sup>,2 d'aniline. Au bout de deux minutes, il se sépare des aiguilles. On laisse reposer pendant six ou dix heures. On lave avec une petite quantité d'alcool absolu, on exprime, on dessèche sur l'acide sulfurique et sur la potasse. Ce corps est constitué par le sel d'aniline de l'acide bromé. L'eau et le chloroforme étendus le scindent aisément en ses composants. Les alcalis le décomposent en l'acide p.-nitrophényl- $\beta$ -anilidopropionique, une amine intermédiaire de l'aniline. L'anilide se prépare en chauffant légèrement au bain-marie l'acide p.-nitrophényl- $\beta$ -bromonitrique en dissolution dans l'alcool avec un excès d'aniline. Versé dans l'eau, on élimine l'excès d'aniline par l'acide chlorhydrique et on purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'acide chlorhydrique ou dans l'alcool étendu. Le produit cristallise dans l'eau en cristaux jaunes, fusibles à 120-122°. Cet acide forme des sels bien caractérisés. Le sel ammoniacal cristallise en cristaux jaunes, soyeux, fusibles à 150-156°, qui sont peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Les sels formés par l'anilide avec les acides sont mobiles. Ils sont décomposés par l'eau. L'éther éthylique forme des sels et ne forme pas de sels avec les acides.

*Action de l'aniline sur la p.-nitrophényl- $\beta$ -lactone.* — L'aniline réagit sur la lactone en donnant principalement un corps qui cristallise en lamelles fusibles à 176-178°, qui est constitué par la nitrophényllactanilide. Ce corps est décomposé à chaud par la soude caustique à 20 0/0; l'acide nitreux fournit du nitrobenzène et du côté d'acide p.-nitrocinnamique.

G. DE

**Sur l'acide paratartrique dérivé de l'acide fumarique et ses sels de calcium des quatre acides tartriques ; par M. E. CHUTZ (1).**

L'acide paratartrique obtenu en oxydant l'acide fumarique

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 220, p. 191 à 201.

le permanganate de potassium est cristallographiquement identique avec l'acide paratartrique ordinaire (Kekulé et Anschütz). L'auteur a constaté que, comme ce dernier, il peut être dédoublé en acides droit et gauche par cristallisation de son sel sodico-ammonique, ainsi que le montrent les mesures cristallographiques consignées dans son mémoire.

Les différents acides tartriques sont nettement caractérisés par leurs sels de calcium.

Le paratartrate  $C^4H^4O^6Ca + 4H^2O$  renferme toujours 4 molécules d'eau, quelles que soient les conditions dans lesquelles il se précipite et il se dépose toujours en petits cristaux prismatiques.

Le tartrate inactif renferme  $3H^2O$  et forme des cristaux dissymétriques mesurables, dont l'auteur signale les constantes cristallographiques. Pour les obtenir on dissout 1 gramme de sel dans l'acide chlorhydrique, on étend à 80 centimètres cubes, on ajoute de l'ammoniaque à la solution bouillante, on neutralise par l'acide acétique faible et bouillant, puis on laisse refroidir.

Il y a identité entre l'acide inactif obtenu par l'acide tartrique droit, l'acide dérivé de l'acide dibromosuccinique et l'acide trioxymaléique.

Les sels de calcium des acides droit et gauche renferment  $4H^2O$  et sont plus solubles dans l'eau que le paratartrate. On les obtient cristallisés en opérant comme pour le tartrate inactif. Il n'y a pas de différences dans leur forme cristalline et les cristaux ne présentent pas de facettes hémédriques. ED. W.

Sur la formation des anhydrides des acides mono-et bibasiques ; par M. R. ANSCHUTZ (1).

Les anhydrides d'acides se forment par la réaction des chlorures d'acides sur les acides eux-mêmes. Ces réactions peuvent se grouper ainsi :

*Chlorures d'acides monobasiques et acides monobasiques correspondants* : chlorure d'acétyle et acide acétique, etc.

*Chlorures d'acides bibasiques et acides bibasiques* : chlorure de succinyle et acide succinique.

*Chlorures monobasiques et acides monobasiques* : chlorure d'acétyle et acide benzoïque. Les produits de la réaction sont les anhydrides acétique et benzoïque et du chlorure d'acétyle.

*Chlorures monobasiques et acides bibasiques*. — L'action du

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 226, p. 1 à 13.



chlorure d'acétyle sur les acides succinique, bromosuccinique, maléique, malique, itaconique, camphorique, phthalique anhydrides correspondants. Le chimisme est le même. Lorsque les acides renferment un hydrogène de cet hydroxyle est substitué par un radical benzyle.

*Chlorures d'un acide bibasique et d'un acide monobasique.* — Le produit de la réaction du chlorure d'acétyle sur l'acide bibasique est un chlorure d'acétyle.

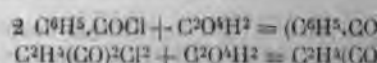
*Chlorures d'un acide bibasique et d'un acide monobasique.* — L'auteur a seulement étudié la réaction du chlorure d'acétyle sur l'acide oxalique.

L'action de l'anhydride acétique sur l'acide oxalique transforme la moitié de ce dernier en anhydride acétique. L'immédiat de la réaction est évidemment l'acide oxalique.

L'anhydride acétique convertit de l'acide succinique, camphorique, phthalique en anhydride acétique.

#### Sur la substitution de O à Cl par l'acide oxalique sec par M. R. ANSCHUTZ

Gerhardt a déjà signalé la production de l'oxalate de potassium sur les chlorures d'acétyle. L'auteur a étudié l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide oxalique. On obtient de même obtenu l'anhydride acétique,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ . La réaction est la même pour le chlorure de benzyle et de succinyle :



*Chlorures aldéhydiques et acide oxalique.* — L'acide oxalique est converti en aldéhyde. Le chlorure de benzyle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  fournit l'aldéhyde benzylène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  et le chlorure de benzylène chloré  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{CHO}$ .

Le chlorure de benzényle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  fournit l'acide oxalique sec, du chlorure de benzényle, de l'acide oxalique secondaire, de l'anhydride benzoïque.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 226.

Remarques sur les condensations internes dans les dérivés de l'aldéhyde salicylique; par M. A. RÖSSING (1).

L'acide ortho-aldéhydo-phénoxyacétique



Il prête aux réactions les plus diverses : c'est de ce corps que l'auteur part pour étudier les condensations dans les dérivés de l'aldéhyde salicylique. Il se prépare en faisant fondre au bain-marie parties équivalentes d'acide monochloracétique et d'aldéhyde salicylique et en introduisant dans le mélange en fusion de la lessive de soude concentrée jusqu'à forte réaction alcaline.

Après refroidissement, on sature par HCl et l'acide se dépose sous forme de cristaux fusibles à 132°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Ce corps présente d'une façon remarquable, à la fois des propriétés acides et aldéhydiques.

Il forme des sels bien caractérisés et réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. Il se combine également au bisulfite de soude.

L'éther éthylique qu'on obtient en saturant par HCl gazeux une solution alcoolique de l'acide cristallise en belles aiguilles fusibles à 114°.

L'acide se combine à froid au brome et donne le monobromure  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrO}_4$  fusible à 163°.

Avec l'aniline, l'acide donne un produit d'addition sans qu'il y ait séparation d'eau. Il se combine avec séparation d'eau à la phénylhydrazine.

L'acide salicyloxyacétique  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{cases}$  s'obtient par oxydation de l'acide aldéhydique : il cristallise de sa solution aqueuse et fond à 186-187°. L'éther diéthylique se forme en saturant par HCl gazeux la solution alcoolique de l'acide.

L'acide ortho-coumaronoxyacétique  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH} = \text{CH.COOH} \\ \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{cases}$  se forme lorsqu'on chauffe doucement une partie d'acide aldéhydique avec 5 parties d'anhydride acétique et trois parties d'acétate de sodium anhydre. Il fond à 190°.

C'est un corps analogue à l'acide cinnamique, car, mis en contact à froid avec des vapeurs de brome, il donne un dérivé

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 2988.



que les dérivés bi- et monohydroxylés ne donnent pas de coloration.

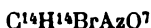
Cette réaction qui paraît être provoquée par un phénomène d'oxydation, caractérise par conséquent un groupe déterminé des dérivés trihydroxylés de la benzine et peut servir à déceler, dans les organes des végétaux, la présence des acides gallique et digallique à côté d'autres substances qui s'en rapprochent par leur réaction sur les sels de fer. Il est à observer toutefois qu'on ne saurait conclure avec certitude à l'absence des acides gallique et digallique qu'autant qu'il ne se produit aucune coloration, de même que la présence de ces corps doit être attribuée à une nuance d'un pourpre franc et nullement à une de ces colorations indéterminées et fugaces que les solutions iodiques peuvent provoquer dans certains extraits végétaux (par exemple ceux que fournissent les racines de différentes rosacées).

La quantité de sels neutres nécessaire pour donner la réaction est extrêmement faible : celle qui se trouve contenue dans l'eau de puits est suffisante pour provoquer une coloration nettement perceptible ; aussi peut-on utiliser la réaction iodopyrogallique pour déceler la présence des sels dans l'eau. T. S.

Sur des dérivés nouveaux de l'acide ortho-nitrobenzoïque ;  
par MM. C. BISCHOFF et C. RACH (1).

*Acide di-nitrobenzoylo-malonique.* — Le chlorure de nitrobenzoyle réagit sur l'éther malonique sodé : la réaction se fait en mélangeant les solutions étherées des deux corps. Il se dépose du chlorure de sodium, on décante et on distille l'éther. Il reste une huile au sein de laquelle se déposent peu à peu des cristaux qui, purifiés par cristallisations, fondent à 93°. Les auteurs considèrent ce produit comme un éther de l'acide *di-nitrobenzoylo-malonique* et lui attribuent la composition  $C^{21}H^{18}Az^2O^{10}$ . Traité par l'éthylate de sodium ce corps se transforme en éther de l'acide orthonitrobenzoïque et de l'acide *mononitrobenzoylo-malonique*  $C^{14}H^{15}AzO^7$  : ce dernier se trouve à l'état de dérivé sodé qu'il suffit de traiter par HCl pour obtenir l'acide fusible à 54°.

Le dérivé sodé se combine aux vapeurs de brome pour donner l'éther de l'acide *mononitrobenzoylo-bromomalonique*



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2788.

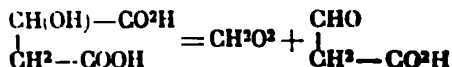
L'éther di-nitrobenzoylo-malonique traité par l'ammoniac donne l'orthonitrobenzamide  $C_7H_6Az^2O^3$  fusible à  $174^\circ$ .

Le chlorure d'orthonitrobenzoylo traité par l'acide malique bisodé donne l'éther de l'acide dinitrobenzoylomalonique ; rendements sont meilleurs qu'en partant de l'acide monosodé.

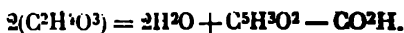
Le chlorure d'orthonitrobenzoylo réagit d'une façon complexe sur l'acide acétylène-tétracarbonique bisodé, mais la plus grande partie du produit de la réaction est formée de l'éther de l'acide tétracarbonique  $C_{11}H_{10}O^8$ .

Sur les produits de condensation de l'acide malique. Formules dérivées pyridiques : par H. E. de PECHMANN et W. VITTEL.

L'acide malique traité par l'acide sulfurique concentré se double en acide formique et en aldéhyde malonique.



Mais deux molécules de l'aldéhyde se condensent à l'état solide pour donner l'acide coumalique.



L'acide coumalique ou ses éthers, traités par l'ammoniac, donnent l'acide oxynicotinique  $C^5H^3Az \begin{smallmatrix} \text{OH}^{(3)} \\ \text{COOH}^{(4)} \end{smallmatrix}$ .

Il est préférable d'employer les éthers pour cette transformation, l'acide étant peu stable : on dissout peu à peu une partie d'éther méthylcoumalique dans de l'ammoniac froid et on ajoute six parties de soude caustique et on fait bouillir quelques minutes.

L'acide chlorhydrique précipite de la liqueur l'acide oxynicotinique qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique. Il fond avec décomposition, il est peu soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

Il se dissout facilement dans les acides, et cristallise en solutions sans altération. Distillé avec de la poudre de zinc donne de la pyridine.

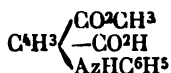
Chauffé à  $120-130^\circ$  avec de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore, l'acide oxynicotinique se transforme en acide nicotinique  $C^5H^3Az \begin{smallmatrix} \text{Cl}^{(4)} \\ \text{COOH}^{(4)} \end{smallmatrix}$  fusible à  $199^\circ$  avec décomposition.

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 2334.

tion et soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'où il cristallise en paillettes brillantes.

Traité par le zinc, et l'acide chlorhydrique cet acide chloré se transforme en acide nicotinique, absolument identique avec l'acide connu.

L'éther méthylique de l'acide coumalanilique



est le type des corps que l'on peut obtenir en traitant les éthers de l'acide coumalique par les bases primaires : il s'obtient en traitant l'éther méthylique par l'aniline en solution alcoolique. Il fond à 140° et se dissout dans l'alcool et le chloroforme ; il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Chauffé avec de la lessive de soude pendant quelques instants, cet éther se transforme en acide phénorxynicotinique  $\text{C}^8\text{H}^3\text{Az} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5(1) \\ \text{COOH}(4) \end{cases}$  cristallisant en fines aiguilles fusibles à 275-280°.

L'acide méthoxynicotinique s'obtient 1° en évaporant à siccité un mélange de 3 parties d'acide oxynicotinique et de 2 parties de potasse ; la masse ainsi obtenue est chauffée pendant 3 heures à 100-110° avec de l'alcool méthylique et de l'iodeure de méthyle ; 2° en mélangeant à froid 1 partie d'éther méthylcoumalanilique avec 4 parties d'une solution à 15 0/0 de méthylamine et faisant bouillir quelques instants avec 5 parties de lessive de soude. Le corps obtenu par ces deux procédés cristallise en fines aiguilles qui à 100° perdent une molécule d'eau de cristallisation. La substance anhydre fond à 237° ; elle est insoluble dans l'eau froide, le chloroforme et la benzine, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et l'acide acétique. G. L.

**Sur l'acide coumalique. Synthèse de dérivés pyridiques ;**

par M. H. de PECHMANN (1).

L'acide bromo-coumalique  $\text{C}^8\text{H}^3\text{BrO}^2\text{COOH}$  s'obtient en chauffant au bain-marie un mélange de 10 parties d'acide coumalique pulvérisé, 30 parties d'acide acétique glacial, 12 parties de brome et un peu d'iode.

La réaction est terminée en 10 à 15 minutes et l'acide se dépose en masse cristalline : une cristallisation dans l'eau suffit à le rendre parfaitement pur. Il fond à 176° et, chauffé par petites

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 2396.

portions, il distille presque sans décomposition, il est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'éther méthylique s'obtient en saturant par HCl l'acide dans l'alcool méthylique : il cristallise en prismatiques fusibles à 134°. Traité par l'ammoniaque cet éther se transforme en éther méthylique de l'acide nicotinique qui cristallise en aiguilles fusibles à 221° et solubles à froid, solubles à chaud dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Si l'on traite une solution alcaline de cet éther par une solution de soude, le liquide se trouble et il se dépose un sel basique qui se redissout à la longue. Par neutralisation, l'acide bromophénolique se dépose, et cristallise en longues aiguilles fusibles à 296°.

L'éther méthylique de l'acide bromophénolique  $C^9H^7AzBr \begin{matrix} OC^6H^5 \\ CO^2CH^3 \end{matrix}$  s'obtient en traitant l'éther méthylique par l'aniline. Il cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 183°, solubles dans l'éther, l'alcool et le chloroforme.

#### Sur la quinoléine retirée du charbon de terre

par MM. C. TRAUB et C. SCHARGES (1).

Les fractions provenant de la distillation de la quinoléine de la houille, qui passent au-dessus de 230° contiennent une substance qui donne, avec le perchlorure de phosphore, une coloration rouge : si on étend d'eau il se produit une supersaturation. Cette réaction n'est pas due à la quinoléine, mais bien à une troisième substance que les auteurs cherchent à isoler et qui semble se trouver que dans les fractions passant au-dessus de 230°.

#### Sur les dérivés de la benzopseudocumidine ;

par M. E. FROELICH (2).

Nous avons dit (3) que lorsqu'on traite la phthalobenzocumidine par la potasse alcoolique, il se forme d'abord un intermédiaire, l'acide phthalobenzocumidique  $C^{24}H^{21}Az$  qui se transforme à l'acide phthalanilique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2618.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2673.

(3) *Bull.*, t. 44, p. 235.

L'auteur a étudié cet acide qui est très instable et se décompose au contact des agents les plus faibles. Il cristallise en aiguilles microscopiques qui, séchées dans le vide, fondent à 195° avec séparation d'eau. Elles contiennent donc une molécule d'eau de cristallisation.

On obtient un dérivé acétylé de la benzo-pseudocumidine, fusible à 170°, en traitant la benzo-pseudocumidine par le chlorure d'acétyle. Traitée par l'éther chlorocarbonique la benzo-pseudocumidine donne une uréthane  $C^{19}H^{21}AzO^3$  qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 105°.

L'auteur décrit également les dérivés phtaliques des toluidines: la phtaloorthotoluidine  $C^{18}H^{14}AzO^3$  s'obtient en fondant ensemble les quantités théoriques d'ortho-toluidine et d'anhydride phtalique. Aiguilles incolores fusibles à 182°, solubles dans l'acide acétique cristallisable et bouillant.

La phtalométatoluidine préparée d'une façon analogue fond à 153° et distille sans décomposition.

La phtaloparatoluidine a été décrite par Michael. Chauffée avec le chlorure de benzoyle et le chlorure de zinc à 170°-180°, elle se transforme en phtalo-benzoparatoluidine  $C^{22}H^{15}AzO^3$ : le produit brut est formé de deux corps, l'un fusible à 202°, l'autre à 160°.

G. L.

Sur le monobromoparaxylène; par H. P. JANNASCH (1).

L'auteur ayant obtenu le paraxylène chimiquement pur en partant de la para-dibromobenzine synthétique, a préparé le dérivé monobromé et constaté qu'il distille à 199-201°, cristallise dans l'eau glacée, et fond à 9°-10°.

G. L.

Sur l'aldéhyde paracarvacrotique; par H. Ed. NORDMANN (2).

On dissout 50 parties de carvacrol et 40 parties de NaOH dans 3 litres d'eau et, après avoir chauffé la solution vers 50° à 60°, on l'additionne peu à peu de 120 parties de chloroforme. Le liquide, maintenu pendant quelque temps à l'ébullition dans un appareil à reflux, ne tarde pas à se colorer en jaune, puis en jaune orangé et finalement en rouge foncé. Pour éviter la formation de produits résineux on arrête la réaction à ce moment, et après le refroidissement, on traite le liquide plusieurs fois par l'éther qui dissout le carvacrol inattaqué ainsi qu'un corps neutre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2788.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2632.



paraissant constituer l'éther formique tribasique du c

La solution aqueuse est acidifiée par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et débarrassée de l'excès de carvacrol par la distillation dans un courant d'eau. On recueille, outre le carvacrol, une huile jaune qui se concrète par le refroidissement, mais que l'auteur n'a pu étudier faute de matière. Pour séparer les matières on filtre le résidu de la distillation sur une couche de mentheux, puis on acidifie de nouveau par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et on é l'éther.

L'évaporation de ce dernier véhicule abandonne une huileuse colorée en rouille, qui devient cristalline après un séjour prolongé dans le vide. Purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, cette substance se présente en lamelles et soyeuses, fusibles vers  $10^\circ$ . Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme ; elle se dissout avec une coloration jaune-verdâtre dans l'acide sulfurique dilué, mais elle perd sa coloration au contact de l'acide concentré. Elle ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique.

L'analyse élémentaire conduit à la formule brute  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$  qui représente une molécule de carvacrol dans laquelle un atome d'hydrogène se trouve remplacé par le groupe aldéhydique. Or, comme l'action du chloroforme sur les phénols en solution alcaline donne toujours naissance à des aldéhydes ortho et para-hydroxylés et que les aldéhydes aromatiques de la série benzénique donnent toutes une coloration intense avec le chlorure ferrique, l'absence de réaction colorée avec  $\text{Fe}^3\text{Cl}^6$  paraît indiquer que le groupe OH se trouve dans la position para par rapport au groupe aldéhydique. Le nouveau corps serait donc l'aldéhyde carvacrotique et sa constitution s'exprimerait par la formule  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{OH})_{(2)}(\text{C}^3\text{H}^7)_{(4)}(\text{COH})_{(5)}$ .

Cette aldéhyde, de même que l'aldéhyde parathymotique décrite par M. Kobek (1), ne se combine pas aux bisulfites mais son caractère aldéhydique est dénoté par la facilité avec laquelle, à l'instar des autres aldéhydes, elle forme avec la phénylhydrazine des dérivés très bien cristallisés.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 2096. — *Bull. soc. chim.*, t. 42, p. 406.

**Sur le pouvoir rotatoire de la saccharose et de la dextrose ;**  
par H. B. TOLLENS (1).

En 1877, MM. Schmitz (2) et Tollens (3) ont publié simultanément des recherches absolument indépendantes les unes des autres sur le pouvoir rotatoire du sucre de canne en solutions de différentes concentrations. Les résultats obtenus ont conduit ces expérimentateurs à admettre que le pouvoir rotatoire de la saccharose n'est pas invariable mais qu'il va en diminuant à mesure que la concentration de la solution sucrée augmente.

Les nouvelles déterminations de MM. A. Girard et de Luy-  
nes (4) et de M. Calderon (5) n'ayant pas confirmé cette préten-  
due variation du pouvoir rotatoire, M. Tollens a repris l'étude de  
la question avec un saccharimètre à pénombres de Laurent, per-  
fectionné par M. Landolt. Il a constaté ainsi par de nombreuses  
déterminations, correspondant aux concentrations les plus di-  
verses, que le pouvoir rotatoire est invariable aussi bien pour la  
saccharose (sucre de canne) que pour la dextrose (sucre de rai-  
sin). Pour le sucre de canne il a trouvé  $[\alpha]_D = 66^{\circ},5$  et pour la  
dextrose anhydre  $[\alpha]_D = 59^{\circ},508$ . T. S.

**Sur la paraxyllyphényl-acétone ; par MM. K. ELBS**  
et E. LARSEN (6).

La théorie prévoit 22 acétones de la formule  $C^{15}H^{14}O$ , et on en connaît jusqu'à présent cinq. Les auteurs ont préparé à l'état de pureté la paraxyllyphényl-acétone. On mélange 36 parties de paraxylène, 47 parties de chlorure de benzoyle et 80 à 100 parties de sulfure de carbone : on ajoute alors 50 parties de chlorure d'aluminium et on laisse réagir d'abord à froid pendant 24 heures, puis au bain-marie pendant 12 heures. On distille enfin dans un courant de vapeur d'eau et on lave le produit à l'eau, puis on soumet le résidu à la distillation fractionnée. Presque tout passe vers  $303^{\circ}$ , et les portions passant à cette température fournissent une huile cristallisant facilement de sa solution

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1751 et 2234.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1414.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1403 et t. 11, p. 1800.

(4) *Comptes rendus*, t. 80, p. 1355.

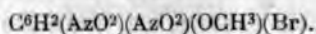
(5) *Comptes rendus*, t. 83, p. 393.

(6) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2847.

alcoolique en prismes fusibles à 36°. Cette paraxylol-acétone est très stable vis-à-vis des oxydants. Chauffée sur réfrigérant ascendant, elle se transforme à la longue en anthracène.

**Sur la constitution de l'acide anisique monobromé et du nouvel acide anisique nitrobromé et amido-anisique.**  
M. L. BALBIANO (1).

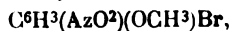
*Action de l'acide nitrique fumant sur l'acide anisique bromé.* — On ajoute 5 grammes de l'acide monobromé d'acide nitrique fumant; il se dégage de l'anhydride carbonique et tout entre en dissolution; on verse dans l'eau froide, et on dissout le précipité dans le carbonate d'ammonium. Le résidu insoluble, purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther, fournit des prismes jaunâtres, fusibles à 118°, constitués par le bromoanisole dinitré



Ce corps, soumis à l'ébullition avec une dissolution froide de  $\text{Na}^+\text{CO}_3$ , fournit le sel sodique du bromophénol  $\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)_2\text{Br}(\text{ONa})$ , sous forme d'aiguilles d'un jaune déflagent lorsqu'on les chauffe. Pour obtenir l'acide, décompose le sel sodique par l'acide sulfurique étendu d'éther par l'éther. On obtient par cristallisation dans le d'éther et d'alcool des cristaux d'un jaune de soufre, fusibles à 118°.

Le sel de Ba ressemble au dichromate de potassium peu soluble dans l'eau froide; il renferme  $4\text{H}^2\text{O}$ . Le sel de Ba renferme  $7\text{H}^2\text{O}$ .

Dans la préparation du bromo-anisole dinitré, il se forme une certaine quantité du dérivé mono-nitré



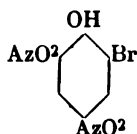
qui reste dans les eaux-mères. On le purifie en le faisant cristalliser avec du carbonate de sodium, qui décompose le dérivé dinitré; le dérivé mono-nitré est entraîné par un courant de vapeur d'eau.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 105°. Il est identique au corps obtenu récemment par Staedel.

Le phénol bromodinitré, obtenu par décomposition de

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, p. 234.

dinitrobromé avec le carbonate de soude fond à 118°; il a été préparé par Laurent dès 1841. La formule de structure est



**Acide bromonitro-anisique**  $C^6H^3(AzO^2)(Br)(OCH^3)(CO^2H)$ . — La partie soluble dans le carbonate d'ammonium (v. plus haut), additionnée d'acide sulfurique étendu, fournit un acide d'un blanc jaunâtre que l'on purifie en passant par le sel de baryum.

L'acide libre cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, fusibles à 182-183°. Les sels sont solubles. Le sel de *Na* cristallise avec  $3H^2O$ ; le sel de *K* forme des aiguilles enchevêtrées renfermant  $2H^2O$ . Le sel d'argent se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en aiguilles blanches.

**Éther éthylique**  $C^6H^3(Br)(AzO^2)(OCH^3)(CO^2C^2H^5)$ . — Il cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 85-86°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

**Acide amidobromo-anisique**  $C^6H^3(Br)(AzH^2)(OCH^3)(CO^2H)$ . — On l'obtient en réduisant le dérivé nitré à chaud par le sulfure d'ammonium : on évapore et on reprend par l'acide chlorhydrique à chaud. Par refroidissement, le chlorhydrate du dérivé amidé cristallise ; on le redissout dans l'eau bouillante, en présence de noir animal et d'acétate de sodium et on achève la purification par cristallisation dans l'alcool à 50°.

On obtient des aiguilles blanches, brunissant à l'air, fusibles à 185-187°. Le chlorhydrate est décomposé à la longue par l'eau bouillante.

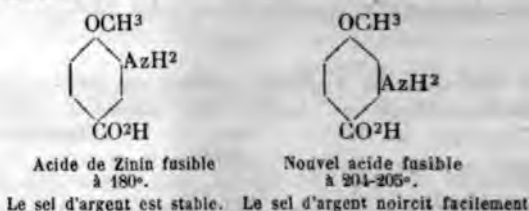
Les sels sont très solubles dans l'eau.

**Acide amido-anisique**  $C^6H^3(AzH^2)(OCH^3)(CO^2H)$ . — Le dérivé bromé, traité à chaud par le zinc granulé et l'acide chlorhydrique, perd son brome et fournit l'acide amidé. Ce dernier, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, fournit de fines aiguilles blanches, fusibles à 204-205° en se décomposant.

Le sel d'argent est insoluble dans l'eau bouillante et noircit à la lumière.

Cet acide amido-anisique diffère du corps préparé par Zinin ;

c'est le deuxième isomère prévu par la théorie, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :



G. D.

Sur les acides  $\alpha$  et  $\beta$  chlorodibromacryliques ;  
par MM. Charles F. MABERY et Rachel LLOYD (1)

**Acide  $\alpha$ -chlorodibromacrylique.** — Cet acide se prépare en ajoutant graduellement l'acide bromopropiolique à une solution de chlorure de brome dans le chloroforme et en présence d'un excès de chlorure de brome. La réaction est terminée après une demi-heure de contact. Par évaporation du chloroforme, il reste un résidu solide qui est facilement purifié par une cristallisation dans l'eau chaude. Cet acide fond à 104°, est soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Il se cristallise sous forme de prismes tricliniques, de sa solution dans le sulfure de carbone. L'étude cristallographique de ces cristaux a été faite.

100 parties d'eau dissolvent à 20°, 5,18 parties d'acide  $\alpha$ -Chlorodibromacrylate de baryum  $\text{Ba}(\text{C}^3\text{ClBr}_2\text{O}_2)_2$ . On obtient ce sel en saturant une solution aqueuse de l'acide avec le carbonate de baryum. Il cristallise en prismes ; 100 parties d'eau à 20°, en dissolvent 20,46 parties.

**Sel de calcium**  $\text{Ca}(\text{C}^3\text{ClBr}_2\text{O}_2)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . — Se prépare en traitant par  $\text{CaCO}_3$  la solution aqueuse de l'acide, le sel se dépose en aiguilles qui perdent  $2 \frac{1}{2}$  molécules d'eau à 80°.

**Sel de potassium**  $\text{KC}^3\text{ClBr}_2\text{O}_2$ . Ce sel constitue un solide amorphe, déliquescent qu'on obtient en neutralisant soigneusement l'acide par le carbonate de potassium, concentrant la liqueur au bain-marie, et finalement séchant sur l'acide sulfurique.

**Sel d'argent**  $\text{AgC}^3\text{ClBr}_2\text{O}_2$ . — On obtient ce dérivé par la décomposition entre l' $\alpha$ -chlorodibromacrylate de baryum et l'azotate d'argent.

(1) *Amer. chem. Journ.*, t. 6, p. 157.

- **nitrate d'argent** ; il se précipite sous forme de petites écailles rhombiques dont l'aspect n'est pas modifié par la lumière.

*Acide  $\beta$ -chlorodibromacrylique.* — La facilité avec laquelle l'acide chlorotribromopropionique est décomposé par les hydrates alcalins a déjà été indiquée.

Une étude plus approfondie de la réaction a montré que l'on pouvait éliminer un atome d'halogène, sans briser la liaison des atomes de carbone. Si l'on maintient la solution froide, et que l'on y ajoute lentement une quantité calculée d'un hydrate alcalin — la baryte de préférence — l'acidité de la solution persiste jusqu'à ce que la réaction suivante soit complète :



La solution peut être légèrement alcaline et abandonnée à elle-même pendant 24 heures. En sursaturant par l'acide chlorhydrique, l'acide chlorodibromacrylique se sépare sous forme d'huile, et la solution décantée en fournit une nouvelle quantité après épuisement par l'éther ; on purifie par cristallisation dans l'eau chaude. Cet acide est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Par évaporation lente de sa solution sulfocarbonique, il se dépose sous forme de prismes obliques fondant à 99°.

*$\beta$ -chlorodibromacrylate de baryum*  $\text{Ba}(\text{C}^3\text{ClBr}^2\text{O}^2)^2\text{H}^2\text{O}$ . —

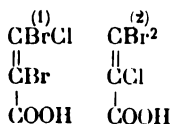
S'obtient en chauffant une solution de l'acide avec un excès de carbonate de baryum. Par refroidissement, le sel se dépose sous forme de petits prismes obliques.

*Sel de calcium*  $\text{Ca}(\text{C}^3\text{ClBr}^2\text{O}^2)^2\text{H}^2\text{O}$ . — Cristallise en aiguilles.

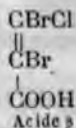
*Sel de potassium*  $\text{KC}^3\text{ClBr}^2\text{O}^2$  ? Masse amorphe.

Tous les essais de préparation du sel d'argent sont restés sans résultat, car, en traitant l'acide ou un de ses sels par le nitrate d'argent, il se sépare du bromure d'argent, même en opérant à l'abri de la lumière.

*Constitution des acides  $\alpha$  et  $\beta$ -chlorodibromacryliques.* — L'acide résultant de l'action du chlorure de brome sur l'acide bromopropionique peut être représentée par l'une des deux formules :



tandis que celui obtenu par soustraction des éléments de l'acide trichlorobromopropionique ne peut être représenté



Puisque la formule de l'acide  $\beta$ -chlorodibromacrylique est identique avec la formule (1), la structure de l'acide  $\alpha$  est probablement représentée par la formule (2).

**Sur les acides  $\beta$ -dibromodichloropropionique et  $\beta$ -dibromodichloracrylique;** par MM. Charles MABERY et H. H. SON (1).

*Acide  $\beta$ -dibromodichloropropionique.* — On sait que l'acide ne réagit pas à froid sur l'acide  $\beta$ -dibromacrylique, mais en élevant la température, les auteurs ont facilement préparé le produit d'addition.

En opérant vers 100°, on obtient 96 0/0 du rendement théorique. L'acide  $\beta$ -dibromodichloropropionique obtenu est purifié par 2 ou 3 dissolutions, à chaud, dans le sulfure de carbone, refroidissant à 0°, la majeure partie du produit se dépose et cristallise en prismes obliques fondant à 100° et se sublime à une plus haute température; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

Les sels de cet acide sont relativement instables. Le bromure d'argent n'a pu être obtenu, car du bromure d'argent se sépare quand on met le nitrate d'argent en contact avec l'acide. Le chlorure de baryum n'a pas été obtenu dans un état de pureté suffisant pour l'analyse. La préparation des sels de calcium et de potassium présente moins de difficultés.

*Sel de calcium*  $\text{Ca}(\text{C}^3\text{Cl}^2\text{Br}^2\text{O}^2\text{H})_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — S'obtient facilement à basse température, l'acide par le carbonate de calcium et la chaux, filtrant et concentrant par évaporation spontanée, le sel se sépare en aiguilles perdant leur eau de cristallisation.

*Sel de potassium.* —  $\text{KC}^3\text{HCl}^2\text{Br}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — On prépare le sel en saturant l'acide par une solution aqueuse de carbonate de potassium, le sel se dépose par évaporation lente de la solution à la température ordinaire. Exposé sur l'acide sulfurique, il abandonne ses deux molécules d'eau.

(1) *Amer. chem. Journ.*, t. 6, p. 165.

**Acide  $\beta$ -bromodichloracrylique.** — L'acide  $\beta$ -dibromodichloropropionique est facilement décomposé par les hydrates alcalins; en refroidissant pour modérer l'action, les éléments de l'acide bromhydrique sont éliminés avec formation de l'acide acrylique substitué correspondant. On obtient les meilleurs rendements en traitant l'acide par un léger excès de la quantité calculée d'hydrate de baryte en solution aqueuse et abandonnant le produit pendant 24 heures. En saturant ensuite par l'acide chlorhydrique, l'acide dichlorobromacrylique est partiellement séparé sous forme d'une huile se solidifiant à 0°; la solution épuisée par l'éther fournit une nouvelle quantité d'acide; le produit total est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude.

Cet acide est très soluble à chaud, moins soluble dans l'eau froide. Le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, l'alcool le dissolvent très facilement. Il fond à 75-76°.

100 parties d'eau en dissolvent 4.74-4.79 à 20°.

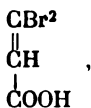
**$\beta$ -bromodichloracrylate de baryum**  $\text{Ba}(\text{C}^3\text{Cl}^2\text{BrO}^2)^2\text{3H}^2\text{O}$ . — Ce sel s'obtient en neutralisant l'acide par une solution aqueuse de carbonate de baryum; après concentration au bain-marie, il se sépare en cristaux prismatiques.

**Sel de calcium**  $\text{Ca}(\text{C}^3\text{Cl}^2\text{BrO}^2)^2\text{3H}^2\text{O}$ . — Lames rhombiques peu solubles dans l'eau froide.

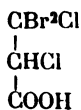
**Sel de potassium**  $\text{KC}^3\text{Cl}^2\text{BrO}^2$ . — Petits prismes, très solubles dans l'eau, ne perdant pas leur eau à 80°.

**Sel d'argent**  $\text{AgC}^3\text{Cl}^2\text{BrO}^2$ . — Se sépare sous forme de flocons lorsqu'on traite la solution aqueuse de l'acide par le nitrate d'argent. Il n'est pas modifié par la lumière et peut être recristallisé dans l'eau chaude sans éprouver de décomposition, il se présente alors sous forme de lames rhombiques irrégulières, très peu solubles dans l'eau froide.

Puisque l'acide  $\beta$ -dibromacrylique possède la structure suivante :

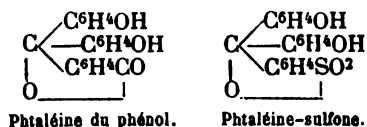


le produit d'addition sera naturellement :





de potassium et de résorcine chauffé avec une petite quantité d'acide sulfurique, donne, lorsqu'on le jette dans une lessive de soude faible, une coloration se rapprochant de celle donnée par la fluorescéine. La même réaction a lieu lorsque l'on emploie le dérivé imidé de l'acide o-sulfobenzoïque  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} AzH$ . Les expériences ont été faites avec les acides bromo et nitro.-o-sulfobenzoïques. Les nouveaux composés, que l'auteur nomme *phthaléines-sulfones* ont probablement la relation suivante avec la phthaléine du phénol.



L'auteur continue ses recherches et compte bientôt isoler les produits purs.

J. S.

**Sur l'acide mucophényloxybromique ;**  
par MM. Henry HILL et Edward STEVENS (1).

Les auteurs recommandent d'opérer ainsi qu'il suit pour obtenir le sel de potassium de cet acide : 25 grammes de phénol cristallisé et 17<sup>gr</sup>,5 de potasse caustique sont dissous dans 30 grammes d'eau et lorsque la solution est bien refroidie, on y ajoute 20 grammes d'acide mucobromique.

On voit bientôt des cristaux rhombiques se séparer, et la réaction est complète au bout d'une heure. Les cristaux sont essorés à la trompe, et lavés avec un peu d'eau froide. Ils se décomposent dans ce liquide vers 100° et ne renferment pas d'eau de cristallisation. Leur formule est  $KC^6H(OC^6H^5)BrO^3$ . L'acide libre est isolé en traitant la solution aqueuse du sel de potassium par l'acide chlorhydrique ; il se précipite des aiguilles qui, cristallisées dans l'eau chaude se présentent sous forme de prismes fondant à 104-105°. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme ; presque insoluble dans le sulfure de carbone.

Sa solution aqueuse réduit le nitrate d'argent à chaud et donne avec le chlorure ferrique un précipité blanchâtre.

*Sel de baryum*  $Ba[C^6H(OC^6H^5)BrO^3] \cdot 3H^2O$ . — Ce sel se prépare en neutralisant une solution aqueuse de l'acide par le car-

(1) *Amer. Chem. Journ.* vol. 8, p. 187.

bonate de baryum et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Il se dépose sous forme de cristaux rhombiques solubles dans l'eau. Sa solution est décomposée par l'acide. Exposé sur l'acide sulfurique, il perd une molécule d'eau par cristallisation, les deux autres à 100°.

Lorsque l'acide mucophényloxybromique est traité avec un excès d'hydrate alcalin, il se décompose comme l'acide bromique en donnant de l'acide formique et un acide substitué.

*Acide phényloxybromacrylique.* — On dissout 100 grammes d'hydrate de potasse et de mucophényloxybromate de potassium, chacun dans son poids d'eau, et l'on mélange les solutions chaudes. En refroidissant le liquide, on obtient le phényloxybromacrylate de potassium en lames rhombiques anhydres libres provenant de la saturation du sel de potassium, décrit, par l'acide chlorhydrique, se présente sous forme d'aiguilles soyeuses fondant à 138°. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther; presque insoluble dans l'eau froide, la chaleur ne le dissout que partiellement.

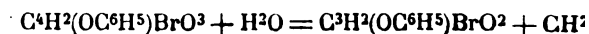
*Sel de calcium*  $\text{Ca}[\text{C}^3\text{H}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrO}^2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — S'obtient en neutralisant l'acide par le carbonate de calcium. Il cristallise de sa solution concentrée en aiguilles groupées facilement solubles dans l'eau.

*Sel de baryum*  $\text{Ba}[\text{C}^3\text{H}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrO}^2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — On obtient le sel en neutralisant une solution bouillante de l'acide, par le carbonate de baryum et évaporant au bain-marie, il se sépare sous forme de prismes perdant leur eau de cristallisation à 100°.

*Sel d'argent*  $\text{AgC}^3\text{H}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrO}^2$ . — Aiguilles ne se dissolvent pas par l'eau bouillante; obtenues par l'action de l'acide sur le nitrate d'argent.

Les auteurs ont trouvé de petites quantités de phényloxybromacrylate de potassium ainsi que de l'acide formique.

La décomposition de l'acide mucophényloxybromique avec l'hydrate de potasse, peut s'exprimer ainsi :



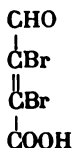
Tandis que l'acide dibromacrylique est rapidement traité par les alcalis en acides bromopropionique et malonique.

phényloxybromacrylique est apparemment inaltéré par une solution aqueuse de potasse même après une longue ébullition.

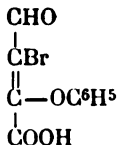
*Acide phényloxybromomaléique.* — En chauffant une solution d'acide mucophényloxybromique avec de l'oxyde d'argent, et traitant à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, la solution filtrée dépose par le refroidissement de l'acide phényloxybromomaléique sous forme de fines aiguilles feutrées fondant à 103-104°, mais leur point de fusion s'abaisse lorsqu'on chauffe lentement; il se produit probablement un anhydride.

*Sel d'argent*  $\text{Ag}^2\text{C}^4(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrO}^4$ . — Lames rhombiques ne se décomposant pas par l'eau bouillante.

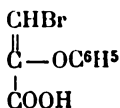
L'acide mucobromique ayant pour constitution :



il s'ensuit que l'acide mucophényloxybromique a la formule suivante :



et l'acide acrylique dérivé sera :



J. S.

Sur quelques nouveaux acides sulfonés; par M. A. MONARI (1).

*Acide propylène-disulfonique*  $\text{CH}^3 - \text{CH}(\text{SO}^3\text{H}) - \text{CH}^2(\text{SO}^3\text{H})$ . — On chauffe à reflux 20 grammes de bromure de propylène ordinaire, bouillant à 141°5, avec 200 grammes d'une dissolution saturée à froid de sulfate d'ammonium.

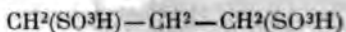
Au bout de 20 heures, la réaction est achevée; on traite par l'hydrate de baryum jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque, on sépare l'excès de baryum, on filtre et on évapore; on sépare le bromure de baryum par l'alcool.

(1) *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, t. 20, p. 174.

Le propylène-disulfonate de baryum cristallise difficilement, est peu soluble dans l'eau. L'*acide libre*, obtenu par réaction avec l'acide sulfurique étendu est très acide et cristallise pas dans le vide. Chauffé, il se décompose en dégageant l'acide sulfureux.

En décomposant le sel barytique par le carbonate de sodium on obtient le sel de sodium qui est très soluble dans l'eau et forme une molécule d'eau de cristallisation.

*Acide triméthylène-disulfonique*



On obtient le sel de baryum en opérant comme précédemment et en remplaçant le bromure de propylène par le bromure de triméthylène, bouillant à 163°. Ce sel cristallise dans de longues aiguilles groupées, anhydres, très solubles dans l'eau. À la pose du sein de sa dissolution aqueuse en prismes rhomboïdaux, qui renferment  $2\text{H}_2\text{O}$ . L'*acide libre* exposé à la cloche sur l'acide sulfurique se prend en une masse radiée, déliquescence.

Le sel de sodium cristallise en tables prismatiques de plusieurs centimètres de longueur.

Les deux bromures isomériques, le bromure de propylène et le bromure de triméthylène, ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis du sulfate d'ammonium ; l'un est trois fois plus rapide dans le cas du bromure de triméthylène que pour son isomère ; le rendement en acide sulfoné est les trois quarts du rendement théorique, tandis qu'il n'est que deux tiers pour le bromure de propylène.

*Acide éthane-trisulfonique*  $\text{CH}_3(\text{SO}^3\text{H})\text{CH}_2(\text{SO}^3\text{H})_2$ . — On prépare le sel de baryum de cet acide en faisant agir le sulfite d'ammonium sur le chlorure d'éthylène monochloré dérivé bromé correspondant  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}_2$ .

On transforme en sel de baryum comme il a été précédemment et on décompose ce sel par l'acide sulfurique.

L'*acide libre* se présente sous forme d'un sirop cristallin en une masse radiée. Dans la décomposition par les chlorures et bromures par le sulfite d'ammonium, il donne en outre le corps décrit précédemment une petite quantité d'*acide éthane-oxydisulfurique*  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{SO}^3\text{H})_2$ . Ce corps se forme tout lorsque l'action du sulfite est énergique et qu'il

de l'acide sulfureux. L'acide libre n'a pu être obtenu. Les sels au contraire cristallisent facilement et sont très solubles dans l'eau. Le sel de baryum renferme  $2\text{H}_2\text{O}$ .

**Acide méthylène-disulfonique**  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ . — En faisant cristalliser dans l'eau l'éthane-trisulfonate de baryum brut. Obtenu au moyen de chlorure d'éthylène monochloré, il se dépose d'abord des petits octaèdres, tout à fait insolubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau froide, constitués par le sel barytique de l'acide méthylène-disulfonique et ayant pour formule



Le sel de sodium  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  cristallise en cristaux rhomboédriques stables à l'air.

**Acide éthylène-disulfonique**  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . — Les eaux-mères alcooliques d'où l'on a séparé l'éthane-trisulfonate et oxy-disulfonate de baryum traitées par une dissolution alcoolique d'acétate de baryum, fournissent un précipité constitué par le sel de baryum de l'acide éthylène-disulfonique, identique au sel obtenu déjà par plusieurs auteurs. G. DE B.

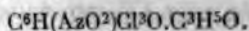
**Sur les quinones chloronitrées et bromonitrées ;**

par MM. GUARESCHI et DACCONO (1).

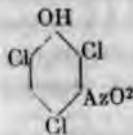
**Dichloronitroquinone**  $\text{C}_6\text{HCl}_2\text{O}_2(\text{AzO}_2)$ . — A un mélange refroidi de 200 grammes d'acide nitrique fumant  $D = 1.48$  et de 100 grammes d'acide sulfurique concentré, on ajoute peu à peu en agitant 8 grammes de propionyl-trichlorophénol. On verse la liqueur rouge sang dans un demi-litre d'eau. Il se précipite une masse poisseuse qu'on lave avec soin ; elle devient peu à peu cristalline. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool. Ce corps est un mélange ; une partie est soluble dans l'éther. La partie insoluble, purifiée par cristallisation dans le chloroforme, se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, jaunes, fusibles à  $219-220^\circ$  en se décomposant. Elle est constituée par la dichloronitroquinone. Ce corps est décomposé à froid par la soude caustique. La solution alcoolique, chauffée au bain-marie avec de l'aniline, fournit l'anilide  $\text{C}_6\text{HClAzO}_2(\text{AzH.C}_6\text{H}_5)_2$ , sous forme de flocons cristallins rouges, fusibles à  $206-208^\circ$ . La partie soluble dans l'éther, purifiée par cristallisation dans l'al-

(1) Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, t. 20, p. 147.

cool à 70 0/0, fournit des aiguilles incolores, fusible constituées par le *propionyl-trichloro-nitrophénol*



La potasse caustique le saponifie en donnant du nitrophénol, fusible à 69°.



*Dibromonitroquinone.* — On part du propionyl-tribrom qu'on obtient en chauffant à reflux du tribromophénol chlorure de propionyle. Le propionyl-tribromophénol en aiguilles blanches, fusibles à 65°. Traité par l'acide nitrique et nitrique, il donne un mélange de dibromonitroquinone et de propionyl-tribromonitrophénol que l'on sépare et dérivés chlorés correspondants.

La quinone bromonitrée  $\text{C}^6\text{HBr}^2\text{O}^2(\text{AzO}^2)$  cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 244-246° en se décomposant. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Le propionyl-tribromo-nitrophénol se présente sous forme de lamelles blanches, fusibles à 70-71°. Il cristallise très bien dans l'alcool chaud.

*Action de l'acide nitrique sur le propionyl-phénol.* — Un mélange d'acide nitrique et sulfurique transforme le propionyl-phénol en un corps qui cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 112-114° et qui n'est autre chose que du dinitropropionyl-phénol  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2(\text{OH})$ .

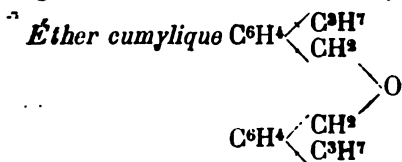
Les recherches des auteurs démontrent que par nitration directe d'un dérivé halogéné du phénol, on peut obtenir un composé renfermant le reste  $\text{AzO}^2$  en position méta par rapport au groupe OH.

**Sur l'éther cumylique et sur la préparation de l'alcool cuminique ; par M. M. FILETI (1).**

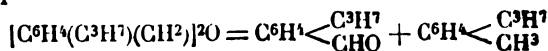
En préparant l'alcool cuminique par l'action de l'acide alcoolique sur l'aldéhyde correspondante, on n'obtient que des traces d'alcool à côté d'une grande quantité de liquide bouillant à une haute température.

(1) *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, t. 20, p.

L'auteur a étudié cette réaction d'une manière approfondie et a trouvé que sous l'influence de très petites quantités de matières minérales étrangères, l'alcool cuminique se soinde par distillation en eau et en éther cuminique. Voici comment il convient d'opérer si l'on veut obtenir un bon rendement en alcool cuminique. On chauffe pendant 1 heure à reflux, 80 grammes d'aldéhyde cuminique avec 4-5 volumes d'une dissolution alcoolique de potasse (1 : 3). On ajoute de l'eau, on distille au moyen d'un courant de vapeur, on épuise à plusieurs reprises par l'éther, on évapore et on traite par une dissolution concentrée de bisulfite de soude; on ajoute de l'éther, on lave avec une dissolution très étendue de carbonate de soude, puis avec une dissolution très étendue également d'acide chlorhydrique et enfin à l'eau distillée. On dessèche sur le chlorure de calcium, on filtre, on évapore et on distille. 50 grammes d'aldéhyde fournissent ainsi 38 grammes d'alcool (théorie 25.3).



A de l'alcool cuminique contenu dans un appareil distillatoire, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et on chauffe à 200° pendant 10-15 minutes. En élevant la température il distille d'abord de l'eau, puis le thermomètre monte rapidement au-dessus de 300° et l'éther formé distille. Ce corps constitue un liquide jaunâtre, plus léger que l'eau, doué d'une faible odeur rappelant le cumin; à chaud son odeur est très irritante. Il bout vers 350° en se décomposant en partie en aldéhyde cuminique et en cymène. La décomposition est complète à 370°.



G. DE B.

## REVUE DES BREVETS

29920. — Préparation d'acides quinoléine-disulfoniques, oxyquinoléine-sulfoniques et de dioxypyquinoléines. — M. W. LA COSTE, à Aix-la-Chapelle. — 20 avril 1884. — En traitant les acides qui-





## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur trois nouveaux composés du rhodium ;  
par M. Camille VINCENT.

Le sesquichlorure de rhodium  $\text{Rh}^3\text{Cl}^6$  peut se combiner avec des chlorhydrates de mono, de di, et de triméthylamine. Le rhodium que j'ai employé a été extrait de résidus de traitement de minerais de platine, que MM. Lebrun et Desmoutis ont généreusement mis à ma disposition. J'ai préparé du chlororhodate d'ammonium, qui a été purifié par cristallisations successives dans une dissolution bouillante de sel ammonium, puis transformé en chloro-amidure. Ce dernier produit calciné a laissé le rhodium pur.

Le chlorure de rhodium hydraté, qui m'a servi, a été obtenu selon le procédé de MM. Sainte-Claire Deville et Debray, en chauffant au rouge 1 partie de métal en poudre fine, 1 partie de baryte anhydre et 3 parties d'azotate de baryte.

Le produit calciné et pulvérisé a été dissous dans 10 parties d'acide chlorhydrique étendu de 20 parties d'eau. La liqueur additionnée de 1 partie d'acide azotique, a été traitée par l'acide sulfurique jusqu'à complète précipitation de la baryte.

Le liquide clair, décanté, a été évaporé à sec, au bain-marie, afin de rendre insoluble la silice provenant de l'attaque du creuset. Le chlorure de rhodium, redissous dans l'eau, a donné le liquide avec lequel j'ai préparé les chlorures doubles.

Pour obtenir ces nouveaux composés, il suffit de mélanger des dissolutions concentrées et chaudes de chlorure de rhodium, et de chlorhydrate d'amine.

Par refroidissement, et surtout par évaporation dans le vide, on obtient les chlorures doubles cristallisés.

On facilite la cristallisation de ces produits en mettant un excès de chlorhydrate d'amine, dans lequel les chlorures doubles sont moins solubles que dans l'eau pure.

1° Le chlororhodate de mono-méthylammonium se présente

sous forme de longs prismes minces, se groupant facilement autour d'un centre.

Ces cristaux d'un beau rouge grenat foncé, sont anhydre et inaltérables même à 140°. Ils paraissent être orthorhombiques. Leur analyse a donné :

|                        | Trouvé | Calculé d'après la<br>$Rh^2Cl^2(AzH^2, CH^3)$ |
|------------------------|--------|-----------------------------------------------|
| Rh . . . . .           | 21.45  | 21.64                                         |
| Cl . . . . .           | 21.57  | 51.72                                         |
| $AzH^2.CH^3$ . . . . . | 25.90  | 26.64                                         |
|                        | 98.92  | 100.00                                        |

2° Le chlororhodate de diméthylammonium se dépose sous forme de longs prismes rouge grenat foncé, efflorescents, renfermant comme le chlororhodate d'ammonium. Ces cristaux ont été obtenus par M. Friedel : leur forme est orthorhombique,  $m$  (angle des normales)  $b/h = 2.0126$ . Ils présentent  $h^2$ ,  $b^1_2$ ,  $h^4$ , cette dernière peu développée.

|                                | Angles mesurés. | Calculé |
|--------------------------------|-----------------|---------|
| $b^1_2b^1_2$ en avant. . . . . | 53° 28.5        | "       |
| $b^1_2b^1_2$ de côté . . . . . | 70.17.5         | "       |
| $h^2h^2$ . . . . .             | 68 à 68. 4.0    | 68.40   |
| $mm$ . . . . .                 | "               | 76.1    |
| $b^1_2h^2$ . . . . .           | 45.45           | 45.49   |

Les faces de ces cristaux sont assez brillantes, mais donnent des images très étendues, surtout celles du prisme. L'analyse du produit desséché a donné :

|              | Trouvé %. | Calculé d'après la<br>$Rh^2Cl^2, [AzH(CH^3)_2]$ |
|--------------|-----------|-------------------------------------------------|
| Rh . . . . . | 22.82     | 22.85                                           |
| Cl. . . . .  | 46.40     | 46.81                                           |

3° Le chlororhodate de triméthylammonium se dépose par évaporation lente sous forme de longs prismes grenat foncé, renfermant 9H<sup>2</sup>O. Ces cristaux s'altèrent rapidement. L'analyse a donné :

|              | Trouvé %. | Calculé d'après la<br>$Rh^2Cl^2, CAz(CH^3)_3$ |
|--------------|-----------|-----------------------------------------------|
| Rh . . . . . | 20.48     | 20.90                                         |
| Cl . . . . . | 42.35     | 42.86                                         |

Sous l'influence de la chaleur, ces trois chlororhodates, puis brunissent, et se boursouflent en se décomposant.

Laissent un résidu de rhodium et de charbon, qui, par incinération, donne du rhodium en éponge légèrement oxydé; chauffé un instant dans l'hydrogène, le métal est pur.

Dans ces produits, on ne peut doser le chlore directement, au moyen du nitrate d'argent, qui donne un précipité de chlororhodate d'argent rose chair, il faut les traiter d'abord par une dissolution de carbonate de soude dans un creuset de platine, dessécher le mélange et le fondre.

On détruit ainsi le chlorure de rhodium, et tout le chlore du composé double forme du sel marin; on traite par l'eau, on sépare l'oxyde de rhodium par filtration, et après acidification par l'acide azotique, on peut précipiter le chlore par l'azotate d'argent.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

---

### CHIMIE MINÉRALE.

---

Sur les pyrosulfates; par M. M. SCHULZE (1).

Contrairement à ce qui a été indiqué par divers chimistes, l'auteur a reconnu que le sulfate de potassium s'unit à la température ordinaire à l'anhydride sulfurique, et cela avec une énergie qui se manifeste par l'ébullition de l'anhydride en excès. D'autres sulfates sont dans ce cas; mais ils doivent toujours être bien pulvérisés. Le résultat de la combinaison, privé de l'excès d'anhydride à 100-120°, est le pyrosulfate, généralement avec un excès plus ou moins grand de sulfate neutre.

Le sulfate potassique donne ainsi le pyrosulfate pur. Ce dernier est fusible et se prend en une masse cristalline offrant des géodes de fines aiguilles.

Le sulfate de sodium donne un sel qui ne renferme que 85 0/0 au plus de pyrosulfate.

Le pyrosulfate d'ammonium, qui n'a pas encore été décrit, s'obtient ainsi très facilement. Ce sel fond facilement sans décomposition et cristallise par le refroidissement. Il est très déliquescent.

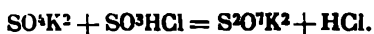
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2705.

Les sulfates de thallium et d'argent s'unissent aussi facilement à l'anhydride; les pyrosulfates formés sont fusibles et cristallisent par le refroidissement.

Les sulfates de plomb et de zinc absorbent  $\text{SO}_3$ , mais en quantité insuffisante pour produire les pyrosulfates; peut-être faudrait-il recourir à la méthode de Weber et opérer en tubes scellés et à chaud.

Les sulfates alcalino-terreux et de magnésium sont aussi susceptibles d'absorber  $\text{SO}_3$ , en donnant des pyrosulfates purs, sous la forme de masses ténues, légèrement frittées, évitant l'humidité de l'air.

La préparation des pyrosulfates par l'action de la chaleur sur les sulfates acides ne réussit pas pour les sels de baryum et de magnésium. Le bisulfate d'ammonium, chauffé à  $250-300^\circ$ , perd bien de l'eau, mais aussi de l'acide sulfurique, avant que celui-ci ne soit entièrement expulsé. On obtient plus aisément les pyrosulfates par le procédé de M. H. Schiff, en traitant les sulfates neutres par la chlorhydrique sulfurique en excès



Le pyrosulfate d'ammonium s'obtient facilement ainsi. ED. W.

## CHIMIE ANALYTIQUE.

**Emploi du chromate neutre de potassium pour la préparation de solutions titrées d'iode; par M. Léon CRISMER (1).**

Le procédé de dosage volumétrique de l'acide chromique, proposé par M. Bunsen, a été modifié il y a une quinzaine d'années (*Bull.*, t. 11, p. 239) par M. Zulkowsky de la manière suivante : on ajoute à la solution du chromate une quantité suffisante d'iodure de potassium exempt d'iodate, puis de l'acide chlorhydrique étendu, et quand la réduction du chromate est complète, on détermine la quantité d'iode mise en liberté, par une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Dès cette époque, le même chimiste eut l'idée d'utiliser, pour la préparation de solutions titrées, la quantité d'iode mise en liberté dans cette réaction, plutôt que de recourir à la pesée

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 642.

recte de ce métalloïde volatil dont la pureté est toujours plus ou moins problématique.

L'auteur de la présente note a récemment utilisé cette méthode pour le dosage volumétrique du fer (*voir la note suivante*), et il a constaté que l'action du chromate neutre de potassium sur l'iodure de potassium acidulé par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  est exactement conforme à l'équation :



D'après cette réaction, une molécule (193,96) de chromate neutre de potassium mettant en liberté 3 molécules (379,59) d'iode, chaque centimètre cube d'une solution de chromate au centième correspond à  $0^{\text{re}},0037959$  d'iode. Pour aciduler la solution d'iodure de potassium, on peut indifféremment employer l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu, mais l'auteur préfère ce dernier à cause des traces de chlorure ferrique ou de chlore que renferme parfois l'acide chlorhydrique. On peut également se servir de l'acide phosphorique ou même d'acides organiques tels que les acides formique, acétique, lactique, tartrique, citrique, succinique, etc.

Lorsqu'on fait usage d'une solution décime de chromate potassique (contenant par litre  $19^{\text{re}},396$  ou le dixième du poids moléculaire de ce sel), le dosage de l'iode par l'hyposulfite sodique et l'empois d'amidon, présente des difficultés à cause de la coloration intense du sulfate chromique, qui empêche de saisir le moment précis où disparaît la coloration bleue produite par l'empois d'amidon. La disparition des dernières traces d'iode est au contraire facile à saisir lorsqu'on emploie une solution de chromate au centième ( $1^{\text{re}},9396$  de sel par litre).

Le dosage s'effectue de la manière suivante : 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium à 10 0/0 sont acidulés par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (dans le rapport de 1 à 4), puis additionnés de 20 centimètres cubes de solution chromique au centième jusqu'à ce que la couleur rouge ait viré au jaune verdâtre. On y verse ensuite 1 centimètre cube d'empois d'amidon récemment préparé, et on continue l'addition de l'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration bleu foncé soit remplacée par une teinte bleu d'azur très faible.

Par exemple, si 20 centimètres cubes de solution chromique ont exigé  $19^{\text{re}},61$  d'hyposulfite sodique, on en conclura que

chaque centimètre cube de la solution d'hyposulfite correspond 0<sup>re</sup>,003871 d'iode, puisqu'un centimètre cube de la solution de chromate met en liberté 0<sup>re</sup>,0037959 d'iode.

Pour préparer des solutions titrées d'iode, il suffit de verser dans un ballon jaugé de 150 ou de 300 centimètres cubes respectivement 20 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 20 0/0, 20 centimètres cubes d'acide sulfurique (dans le rapport de 1 : 4), et enfin 100 centimètres cubes d'une solution de chromate potassique au centième du titre normal (soit 1<sup>re</sup>,9396 par litre), puis de parfaire avec de l'eau distillée le volume de 150 ou de 300 centimètres cubes. Dans le premier cas la solution obtenue est au cinquantième, dans le second au centième du titre normal.

**Dosage du fer et des sels stanneux au moyen du chromate de potassium; par M. Léon CRISMER (1).**

Le dosage volumétrique des sels stanneux s'effectue généralement en solution alcaline par l'iode d'après la méthode de Lenssen (2), ou bien par le chlorure ferrique, qui se réduit en sel ferreux facile à doser au moyen du permanganate de potassium, d'après le procédé de Loewenthal et Strohm.

Réciproquement, on peut doser le fer au moyen du chromate de potassium et de l'iode par la méthode de Frésenius, spécialement recommandable lorsque le fer se trouve en présence de l'aluminium, du silicium ou des métaux appartenant au même groupe que le fer.

Bien que ces divers procédés donnent des résultats généralement exacts, on arrive plus simplement au but en effectuant le dosage au moyen du chromate de potassium. A cet effet, on chauffe jusqu'à l'ébullition la solution ferrique dont le volume ne doit pas dépasser 40-60 centimètres cubes, puis on y fait couler jusqu'à décoloration complète, un volume déterminé de chlorure de stanné d'un titre arbitraire. On refroidit ensuite rapidement la liqueur qui doit renfermer un excès de sel stanneux et on ajoute successivement 5 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 20 0/0, 1 centimètre cube d'empois d'amidon et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu (dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 646.

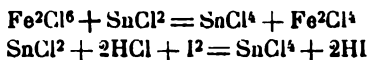
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. 78.

(3) *Ann. chem. pharmacie*, t. 117, p. 281.

**port 1 : 5).** Pour terminer le dosage, il suffit de laisser couler dans le mélange la liqueur décime de chromate potassique jusqu'à l'apparition de la teinte bleue.

L'iode mis en liberté par le chromate potassique provoque la transformation de  $\text{SnCl}^2$  en  $\text{SnCl}^4$  et accuse, par la coloration bleue, la disparition complète du sel stanneux. Le volume de la solution chromique employé permet aisément de calculer la quantité de chlorure stanneux ajouté en excès. Quant au titre de la solution stanneuse, on le détermine en opérant comme précédemment, après avoir eu soin d'ajouter à 10 ou 20 centimètres cubes de cette solution une quantité d'eau distillée bouillie suffisante pour amener le liquide au même degré de dilution que la solution ferrique.

Les réactions :



montrent que chaque molécule d'iode ( $\text{I}^2 = 253,06$ ) correspond à une molécule de chlorure stanneux ( $\text{SnCl}^2 = 188,54$ ) ou à une molécule de fer ( $\text{Fe}^2 = 111,8$ ). On doit en conclure que chaque centimètre cube de la solution chromique au centième, qui met en liberté  $0^{\text{sr}},0037959$  d'iode, correspond à  $0^{\text{sr}},0028281$  de  $\text{SnCl}^2$  ou à  $0^{\text{sr}},001677$  de fer métallique.

L'auteur cite comme exemple le dosage volumétrique d'une solution ferrique contenant par litre  $1^{\text{sr}},004$  de corde de piano, mais dans laquelle l'analyse par pesées n'accusait que  $1^{\text{sr}},0015$  de métal avec des traces de silicium. 50 centimètres cubes de cette solution, qui renfermaient par conséquent  $0^{\text{sr}},050075$  de fer, ont été additionnés de  $23^{\text{cc}},85$  de  $\text{SnCl}^2$  et de  $11^{\text{cc}},4$  de solution chromique. L'établissement du titre de la solution stanneuse ayant montré que chaque centimètre cube de cette dernière solution correspond à  $1^{\text{cc}},728$  de la solution chromique, les  $23^{\text{cc}},85$  de  $\text{SnCl}^2$  équivalent à  $41^{\text{cc}},2$  de chromate potassique. En défaltquant les  $11^{\text{cc}},4$  équivalents au chlorure stanneux employé en excès, il reste  $29^{\text{cc}},8$  de solution chromique qui correspondent à  $29,8 \times 0^{\text{sr}},001677 = 0^{\text{sr}},0499746$  de fer. Le dosage volumétrique accuse par conséquent 99,8 0/0 de métal. La même solution ferrique a ensuite été dosée au moyen du chlorure stanneux, opposé à une solution titrée d'iode : les résultats assez discordants ont été de 95,6 et de 97,2 0/0 de fer.

L'auteur termine sa note par la description de dispositifs compliqués ayant pour objet d'empêcher toute action de l'air pendant le titrage des sels stanneux et ferreux, et d'une atmosphère d'acide carbonique reposant à la surface du liquide à doser et de la solution titrée de chlorure de

### CHIMIE ORGANIQUE.

Diverses applications de la paraffine liquide  
par M. Léon CRISMER (1).

On désigne sous le nom de *paraffine liquide* un corps assez peu connu, constitué par un mélange d'hydrocarbures liquides de la série du méthane et bouillant entre 215 et 230° à la pression réduite de 6 millimètres.

Ce corps est miscible en toutes proportions avec l'éther, le chloroforme, lorsque ces liquides ont été préalablement desséchés de toute humidité au moyen du sodium. La plus minime traces d'eau ou d'alcool aqueux occasionne une émulsion sensible, même lorsque la teneur en eau ne dépasse pas 1 p. 100 de l'alcool. L'alcool absolu ne dissout que de faibles quantités de paraffine liquide, aussi lorsqu'on mélange parties égales des deux liquides, la séparation ne tarde pas à s'effectuer sous forme de deux couches limpides faciles à isoler. En ajoutant une couche alcoolique de l'alcool aqueux, on voit aussitôt se produire un trouble laiteux : la paraffine liquide peut donc non seulement servir à déceler la présence de l'eau dans l'éther et dans le chloroforme, mais sa dissolution dans l'alcool absolu constitue un excellent réactif de l'alcool absolu lui-même.

La paraffine liquide se comporte de la même manière avec l'alcool méthylique.

L'alcool amylique normal et celui de fermentation se dissolvent dans la paraffine liquide et cette propriété pourrait être utilisée pour la purification des alcools et des éthers de bon goût qui ne sont pas miscibles avec l'hydrocarbure.

Le chlore, le brome et l'iode se dissolvent abondamment

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 649.



la paraffine liquide; le phosphore blanc y est peu soluble, tandis que les chlorures et les bromures de ce métalloïde s'y dissolvent en toutes proportions.

Les iodures de phosphore y sont également très solubles, mais finissent par s'en déposer au bout de quelque temps. Si l'on opère de la manière suivante, la préparation du trichlorure de phosphore devient à la fois très expéditive et exempte de tout danger : dans un ballon plongeant dans l'eau froide on introduit un fragment de phosphore ordinaire, on le recouvre de paraffine liquide et on dirige dans le ballon un courant de chlore sec. Le liquide s'échauffe notablement, mais sans qu'il se produise ni explosions ni phénomènes lumineux, puis, quand l'absorption du chlore a cessé, on isole par distillation le trichlorure de phosphore qui a pris naissance. Les tribromure et tri-iodure de phosphore s'obtiennent de la même manière. La réaction, qui devient très vive au moment où les gouttes de brome arrivent au contact du phosphore, est accompagnée de phénomènes lumineux, mais il n'y a aucun danger d'explosion si le liquide est convenablement refroidi.

On voit d'après ce qui précède que la paraffine liquide peut remplacer le sulfure de carbone toutes les fois qu'il s'agit de faire réagir le phosphore ou les halogènes. Elle présente sur le chloroforme et le sulfure de carbone l'avantage de ne pas être volatile et pour cette raison elle se prête admirablement à la préparation des combinaisons volatiles du chlore, du brome et de l'iode.

Lorsqu'on fait usage de paraffine liquide, la préparation des acides bromhydrique et iodhydrique devient aussi simple que facile. On pèse un fragment de phosphore blanc sous la paraffine liquide et on calcule la quantité de brome nécessaire pour le transformer en tribromure (10 grammes de phosphore exigent 77 grammes de brome et 18 grammes d'eau). On introduit le phosphore dans un petit ballon contenant de la paraffine liquide, puis on adapte un bouchon de liège qui est muni d'une part d'un entonnoir à robinet renfermant le brome, et d'autre part d'un tube vertical faisant l'office de réfrigérant ascendant. Il faut avoir soin de refroidir le ballon pendant toute la durée de la réaction, puis quand les dernières gouttes de brome, se sont écoulées on fait réagir l'eau goutte à goutte sur le tribromure formé. L'acide bromhydrique se dégage régulièrement en traversant un tube à

doublé courbure contenant un peu de phosphore rouge l'anhydride phosphorique pour dessécher le gaz. Vers la réaction, on chauffe le ballon au bain de sable pour les dernières traces d'acide bromhydrique. Le rendement presque théorique. L'acide iodhydrique s'obtient de la même manière.

Pour préparer l'iodure d'éthyle, on opère comme pour la réaction de l'acide iodhydrique. Le tube à chlorure de calcium est remplacé par un tube bifurqué dont la branche verticale est munie d'un entonnoir à robinet contenant un peu plus de quantité théorique d'alcool rectifié sur la chaux vive. La branche du tube est mise en communication avec un récepteur ascendant. On fait couler l'alcool dans le ballon par petites portions et l'on observe une vive réaction. L'iodure d'éthyle se dépose et retombe dans l'appareil. Quand la réaction se ralentit, on chauffe au bain de sable pendant quelques minutes et finit sur la toile métallique jusqu'à ce que le thermomètre marque 110°. Cette température est nécessaire pour expulser les dernières traces d'iodure d'éthyle. En employant 13 grammes de phosphore, 160 grammes d'iode et 60 grammes d'alcool on obtient 190 grammes d'iodure d'éthyle brut qui, après recristallisation sur le sodium et le chlorure de calcium, bout à 72°,5 et a une densité de 1,944 à 15°. Le rendement est de 93 0/0.

L'iodure de méthyle se prépare de la même manière.

**Sur quelques homologues élevés du chlorure d'acétyle**  
par MM. F. KRAFFT et J. BÜRGER (1).

Les auteurs ont opéré d'après le procédé général qui consiste à traiter un acide par le perchlorure de phosphore, molécule par molécule : la réaction se produit à la température du bain-marie quand elle est terminée, on chasse l'oxychlorure par distillation dans le vide jusqu'à 150° ; le résidu est le chlorure d'acétyle employé.

Le chlorure de lauryle  $C^{12}H^{23}OCl$  bout à 142°,5 sous 1 millimètre ; refroidi au moyen de l'acide sulfureux, il se cristallise en cristaux fusibles à 17°. Chauffé avec du phénol, il fournit le chlorure de phényle  $C^{12}H^{23}O^2C^6H^5$ , cristaux solubles dans l'alcool, fusibles à 24°,5 et distillant à 210° sous 15 millimètres. Avec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1878.

créol, il donne le *laurate de paracrésyle*  $C^{18}H^{35}O^2C^7H^7$ , fusible à  $28^\circ$  et bouillant à  $219^\circ,5$  sous 15 millimètres.

Le *chlorure de myristyle*  $C^{14}H^{27}OCl$  fond à  $-1^\circ$  et bout à  $168^\circ$  sous 15 millimètres; l'*éther phénylique*  $C^{14}H^{27}O^2C^6H^5$  fond à  $36^\circ$  et bout à  $230^\circ$  sous 15 millimètres; l'*éther paracrésylique*  $C^{14}H^{27}O^2C^7H^7$  fond à  $39^\circ$  et bout à  $239^\circ,5$  sous 15 millimètres.

Le *chlorure de palmityle* fond vers  $12^\circ$  et bout à  $192^\circ,5$  sous 15 millimètres; le *palmitate de phényle* fond à  $45^\circ$  et bout à  $249^\circ,5$  sous 15 millimètres; le *palmitate de paracrésyle* fond à  $47^\circ$  et bout à  $258^\circ$  sous 15 millimètres.

Le *chlorure de stéaryle*  $C^{18}H^{35}OCl$  fond à  $23^\circ$  et bout avec décomposition notable à  $215^\circ$  sous 15 millimètres; le *stéarate de phényle*  $C^{18}H^{35}O^2C^6H^5$  fond à  $52^\circ$ , et bout à  $267^\circ$ , sous 15 millimètres; le *stéarate de paracrésyle*  $C^{18}H^{35}O^2C^7H^7$  fond à  $54^\circ$  et bout à  $276^\circ$  sous 15 millimètres.

AD. F.

De l'action du bisulfite de sodium sur l'éther acétylacétique et ses dérivés; par M. H. ELION (1).

Le bisulfite de soude en solution concentrée donne une combinaison cristalline avec l'éther acétylacétique. Il n'en est pas de même des éthers éthylacétylacétique, diacétylacétique et éthyldiacétylacétique.

Par ce procédé, l'auteur a pu préparer de l'éther acétylacétique d'une pureté parfaite,  $d = 1,030$ . Il a pu en séparer un corps qui l'accompagne souvent, et qui est sans doute l'éther méthylique de l'acide éthylacétylacétique, bouillant à  $189^\circ$ , et d'une densité égale à 0,995.

P. A.

Sur les éthers diacétyl et éthyldiacétylacétique;  
par M. H. ELION (2).

L'*éther diacétylacétique* s'obtient en versant sur du chlorure d'acétyle une solution éthérée d'éther acétylsodacétique obtenue en traitant l'éther acétylacétique par la soude sèche. C'est un liquide incolore, très peu soluble dans l'eau, d'une densité 1,101. Il bout à  $210-213^\circ$  sous 760 millimètres et à  $130-135^\circ$  sous 75 millimètres. On le purifie par le bisulfite (qui ne se combine qu'à l'éther acétylacétique), et en le transformant provisoirement par la soude en solution aqueuse ou alcoolique en dérivé sodique in-

(1) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 3, p. 245.

(2) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 3, p. 148.

soluble dans l'éther. Le précipité, bien lavé à l'éther, est décomposé par un acide faible qui régénère l'éther primitif.

*Éther diacétylsodacétique.* — Préparé par l'action de l'alcool de sodium sur l'éther précédent, ce composé se présente sous forme d'une poudre blanche, soluble dans l'eau, insoluble dans les dissolvants organiques. Il réduit le nitrate d'argent et le décompose à la longue en acétate sodique et acétyl d'éthyle.

Le diacétylacétate d'éthyle bouilli avec de l'eau se scinde en acide acétique et acétylacétate d'éthyle dans la décomposition ultérieure se fait plus lentement.

Le chlorure d'acétyle ne donne pas, avec le diacétylacétate d'éthyle, d'éther triacétylacétique, du moins l'auteur n'en a pu retrouver que de l'éther diacétylacétique.

L'iode d'éthyle ne donne pas non plus, par substitution, un éther dérivé éthylique. Mais cet éther éthyldiacétylacétique a été obtenu en traitant l'éthylacétylsodacétate d'éthyle par le chlorure d'acétyle. Cet éther  $C(C^2H^3O)^2C^2H^3.CO^2C^2H^3$  est soluble dans l'éther. Il bout à 225-235° sous 760 millimètres en se décomposant légèrement. Traité par l'ammoniaque, il donne l'acide  $C^2H^3AzO$  et de l'éther éthylacétylacétique. Un des groupes d'acétyle se détache du reste assez facilement de la molécule pour être remplacé par un atome d'hydrogène.

**Sur la substitution successive des atomes du chlore par des atomes d'hydrogène dans les acétones; par M. B. WICZ (1).**

Le dichlorure de benzile  $C^{14}H^{10}OCl_2$ , fusible à 61°, est obtenu par réduction au moyen de l'acide acétique dilué et de la limaille de fer à 70-80°, du chlorure de benzoïne  $C^{14}H^{11}OCl$ . Comme il suit : le chlorure de benzile est dissous dans l'acide acétique dilué (3 p. d'acide et 1 p. d'eau) et la solution est portée à 70-80° : on ajoute alors la limaille de fer, puis au bout de quelques minutes, on filtre, on verse la solution dans l'eau et on l'épuise par l'éther. L'évaporation de ce dernier liquide forme le chlorure de benzoïne. Ce corps cristallise au-dessous de 0° : il est soluble dans les dissolvants neutres, insoluble dans les alcalis.

Soumis à l'action prolongée du fer et de l'acide acétique, le chlorure de benzoïne se transforme en chlorure de benzile.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1161.

transforme en désoxybenzoïne  $C^{14}H^{12}O$ , surtout si l'on élève la température au-dessus de  $100^{\circ}$ .

Lorsqu'on traite la benzoïne  $C^{14}H^{12}O^2$  par le trichlorure de phosphore, on n'obtient pas de chlorure de benzoïne, mais un corps fusible à  $185^{\circ}$ , qui renferme du phosphore et dont l'étude n'est pas achevée.

Le tétrachlorure de tolane, traité par la limaille de fer et l'acide acétique à des températures variant entre  $90^{\circ}$  et le point d'ébullition de l'acide, fournit de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -dichlorure de tolane  $C^{14}H^{10}Cl^2$ . La réaction est quantitative. AD. F.

**Sur la benzoylacétone et l'isonitrosobenzoylacétone ;**  
par M. M. CERESOLE (1).

*Hydroxylamine et benzoylacétone.* — La benzoylacétone  $CH^3-CO-CH^2-CO-C^6H^5$ , chauffée pendant quelques heures en solution alcoolique avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, se convertit en un dérivé fusible à  $65,5-66^{\circ}$ , qu'on peut isoler en précipitant par l'eau le produit de la réaction. Le nouveau corps se présente en houppes blanches et brillantes, insolubles dans l'eau, très solubles dans le chloroforme, l'acétone, l'éther acétique, la benzine, le sulfure de carbone, peu solubles dans la ligroïne et volatiles avec la vapeur d'eau. Il est insoluble dans les acides et dans les alcalis, contrairement à ce qui se produit dans la plupart des dérivés isonitrosés. D'après son mode de formation et d'après les analyses, ce corps a une des deux formules



L'auteur n'est pas parvenu à le dédoubler en produits nets.

*Isonitrosobenzoylacétone*  $CH^3-CO-C(AzOH)-CO-C^6H^5$ . — On prépare ce corps par l'action de l'acide nitreux sur une solution alcoolique de benzoylacétone en présence de sodium; on précipite par l'eau, on redissout dans la soude faible et on reprécipite par l'acide carbonique. Après cristallisation dans l'eau chaude, on obtient de longues aiguilles blanches, fusibles à  $123,5-124^{\circ}$ , très solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, insolubles dans la ligroïne et dans l'eau froide. Ce corps est soluble en jaune dans les alcalis; l'acide chlorhydrique concentré le décompose à chaud avec formation d'hydroxylamine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 812.

L'isonitrosobenzoylacétone réagit sur l'hydroxylamine donnant un dérivé de formule  $C^{10}H^8Ar^2O^2$ ; il convient d'opérer de la manière suivante : on abandonne à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures un mélange d'isonitrosobenzoylacétone (1 mol.), de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 mol.) et d'hydroxylamine (2 mol.). On chauffe ensuite pendant quelques instants, on verse dans l'eau et on épuise par l'éther : celui-ci abandonne à l'évaporation une masse confusément cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude, dissolution dans la soude et précipitation par le carbonate d'ammonium. On obtient ainsi des aiguilles blanches, qui fondent à  $178^\circ$  et se resolidifient à  $179^\circ$ . Ce corps est soluble en jaune dans les alcools, insoluble dans l'eau froide et dans l'ammoniaque. Sa composition doit être exprimée par l'une des deux formules



AD.

**Action de la baryte sur l'aldéhyde acétique : gomme  
par M. B. TOLLENS (1).**

Un mélange d'aldéhyde (40 gr.), d'eau (1,000 gr.) et de baryte cristallisée (20 gr.) a été abandonné à froid pendant quelques jours, puis chauffé doucement pendant quelques heures. Le produit dans ces conditions un liquide jaune renfermant une grande quantité de résines : ce produit brut, traité par l'acide carbonique, filtré et évaporé, produit un sirop jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cette matière a été reprise par l'eau, soumise à l'ébullition avec du chaux, traitée par l'acide carbonique, filtrée et évaporée. Le résidu repris par l'alcool et la solution précipitée par l'acide a finalement obtenu une matière d'un blanc jaunâtre de composition  $C^{10}H^{12}O^4$ . Ce corps, appelé par l'auteur *aldéhyde*, se formerait suivant l'équation



Il se détruit par la chaleur, donne, comme les aldéhydes, une coloration rouge par le réactif fuchsine-sulfureux, fourmure de soufre quand on le traite par l'iode et la soude, et est précipité par la liqueur de Fehling.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 600.

**Sur le point de fusion de l'acide monochloracétique ;**  
par M. B. TOLLENS (1).

L'auteur a opéré avec de l'acide monochloracétique purifié par plusieurs cristallisations et par distillation, donnant à l'analyse des chiffres corrects et présentant en un mot toutes les garanties de pureté. Lorsqu'on détermine le point de fusion d'un tel acide, on le trouve situé à 62-62°,5 ; si on le chauffe après fusion jusqu'à 70° environ et qu'on le laisse refroidir, il cristallise à la même température de 62-62°,5 ; mais lorsqu'on chauffe une seconde fois de l'acide monochloracétique préalablement fondu et porté à 70° environ, on constate que le point de fusion s'est abaissé à 52-52°,5. Si, avant la seconde fusion, on vient à toucher l'acide préalablement surchauffé à 70° avec une trace d'acide non encore fondu, le point de fusion reste situé à 62-62°,5. Il semble donc, d'après ce qui précède, que l'acide monochloracétique existe sous deux formes allotropiques, l'une stable, fusible à 62-62°,5, l'autre instable, prenant naissance aux dépens de la première par l'action d'une température de 70°, et fusible à 52-52°,5.

Il convient peut-être de rappeler à l'appui de cette manière de voir que, d'après Gal (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 66, p. 189), l'acide monochloracétique cristallise tantôt en aiguilles et tantôt en lamelles.

AD. F.

**Recherches sur la gomme arabique ;** par M. C. O'SULLIVAN (2).

L'acide arabique, dont le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D = -127^\circ$ , se dédouble sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et bouillant (40 grammes d'acide et 150 centimètres cubes d'eau pour 500 grammes d'acide arabique dissous dans 1,500 centimètres cubes d'eau), en donnant plusieurs molécules d'arabinoxoses et une série d'acides différant les uns des autres par  $C^{10}H^{14}O^5$ . Le produit final, que l'acide sulfurique ne modifie plus, est l'acide  $C^{23}H^{38}O^{21}$ . Cet acide est accompagné des acides  $C^{29}H^{48}O^{27}$ ,  $C^{33}H^{58}O^{31}$ ,  $C^{41}H^{68}O^{37}$ . On les sépare les uns des autres par précipitations fractionnées de leurs sels de baryum par l'alcool. Tous ces acides, que l'auteur nomme *acides arabinoxiques*, en les désignant par les lettres  $\alpha$ ,  $\beta$ , indiquant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 664.

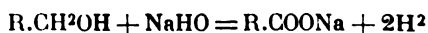
(2) *Journal of the chemical Society*, t. 45, p. 41 à 57.

leur éloignement progressif de l'acide arabinique  $C^{29}$  (ou  $C^{23}H^{38}O^{32} + 11C^6H^{10}O^5$ ), se scindent, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, en acides d'ordre inférieur à l'arabinose  $C^6H^{12}O^6$ , présentant des cas d'isoméries caractérisés par leur pouvoir rotatoire et par le pouvoir réducteur.

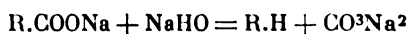
La  $\gamma$ -arabinose, produite notamment par le dédoublement de l'acide  $C^{29}$ , cristallise dans l'alcool; son pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D^{20} = +79$  à  $+81^\circ$ ; son pouvoir réducteur de la liqueur de Fehling est représenté par le nombre 81-82. La  $\gamma$ -arabinose est contenue dans l'eau mère alcoolique d'où s'est précipité le sel de baryum  $C^{29}H^{48}O^{37}BaO$  cristallise en prismes rhomboïdaux;  $[\alpha]_D^{20} = +91^\circ$ ; pouvoir réducteur = 94 à 100. Ses eaux mères fournissent l'arabinose  $\beta$ , avec  $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$ , et un pouvoir réducteur égal à 110°. La modification  $\beta$  cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques. Elle se produit principalement quand on fait bouillir seulement pendant quinze minutes l'acide  $C^{29}$  avec de l'acide sulfurique à 40/0. Après sa cristallisation dans l'alcool, l'eau mère abandonne l'arabinose  $\alpha$ , dont le pouvoir rotatoire est  $+140^\circ$ . ED.

**Méthode pour établir le poids moléculaire et l'atomicité des alcools primaires supérieurs de la série grasse; par M. C. I.**

La méthode imaginée par l'auteur repose sur la réaction découverte par MM. Dumas et Stas, de la chaux sodée sur les alcools.



Il est vrai qu'à une température un peu plus élevée l'acide produit est lui-même décomposé :



Si le carbure est gazeux ou assez volatil, l'hydrogène produit par la première réaction sera mélangé de carbure; c'est le cas pour les premiers alcools de la série grasse. Au contraire pour les alcools supérieurs, ceux de la cire, par exemple, donne l'hydrogène pur. Si donc on peut mesurer l'hydrogène produit, on a un moyen de contrôler le poids moléculaire de l'alcool; on a même de connaître son atomicité, car un alcool diatomique produit deux fois plus d'hydrogène que l'alcool monatomique de même série carbonée. C'est ce que réalise l'auteur à l'ai-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 269 à 283.



appareil très simple, consistant en un tube horizontal muni d'un tube de dégagement qui pénètre dans un mesureur; ou bien le tube pour la décomposition est vertical, de manière à pouvoir être introduit dans un fourneau Perrot. Le mesureur est un tube gradué en U contenant du mercure, dont on peut faire varier le niveau de manière à l'avoir égal dans les deux branches.

L'alcool myricique, par exemple,  $C^{30}H^{62}O$ , a fourni ainsi, comme moyenne de quatre expériences, 0,840 0/0 d'hydrogène (0<sup>re</sup>, 610 d'alcool ont donné 57<sup>cc</sup>, 387 d'hydrogène, volume corrigé); la théorie en exigerait 0,915 0/0. Cette méthode a été appliquée avec succès par M. Stürcke dans son étude sur les principes de la cire de Carnaüba.

ED. W.

**Note préliminaire sur la galactose et l'acide mucique;**  
par MM. W. H. KENT et B. TOLLENS (1).

Dans la préparation de la galactose par l'ébullition du sucre de lait avec les acides dilués, on obtient, suivant les auteurs, de meilleurs résultats avec l'acide chlorhydrique qu'avec l'acide sulfurique. Le pouvoir rotatoire de la galactose, en solution à 10-15 0/0, est  $\alpha_D = 81^{\circ}, 4-81^{\circ}, 7$ . Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, la galactose donne une certaine quantité d'acide lévulique  $C^5H^8O^3$ .

Enfin, dans la préparation de l'acide mucique, il vaut mieux prendre la galactose que le sucre de lait comme matière première; la galactose fournit en effet 77 0/0 d'acide mucique, tandis que le sucre de lait n'en donne que 38 0/0. Ce dernier résultat est conforme aux expériences de Pasteur.

AD. F.

**Sur quelques dérivés de l'aldéhyde formique;**  
par M. B. TOLLENS (2).

*Héxaméthylène-amine*  $C^6H^{12}Az^4$ . — Ce corps, découvert par Butlerow, se prépare aisément par le procédé suivant : on mélange de l'ammoniaque avec le produit brut de l'action de l'air sur l'alcool méthylique en présence du platine chauffé (aldéhyde formique brute); on abandonne ce mélange à lui-même pendant quelques jours, puis on évapore le tout, soit à froid, soit à chaud. L'héxaméthylène-amine se présente en cristaux très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool; chauffée dans le vide, elle se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 668.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 653.

sublime sans altération à 230-270°; elle se détruit, au ce un peu au-dessus de 100°, du moins en grande partie opère à la pression ordinaire. Sa densité de vapeur a été en moyenne de 4,84, la théorie exigeant 4,86.

Traitée par le chlorure de platine, sans addition d'acide drique, elle fournit un précipité jaune floconneux, qui forme peu à peu en petits octaèdres microscopiques; lavé à l'alcool et à l'éther, puis séché à l'air, ce précipité a p position  $(C^6H^{12}Az^4.HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$ ; il perd son eau et paraît se décomposer vers 100°.

Les acides dédoublent immédiatement l'héxaméthylène en ammoniacque et aldéhyde formique (ou en oxymé l'amalgame de sodium est sans action sur elle. Chauffée à avec de l'iodure de méthyle en solution méthylique, elle vertit pour la majeure partie en iodure de tétraméth nium.

*Anhydro-formaldéhyde-aniline*  $CH^2 = Az - C^6H^3$ . — L formique (brute) dissout l'aniline à la température ordi donnant un liquide limpide, qui se trouble au bout de heures et laisse déposer des cristaux (aiguilles ou blancs et brillants présentant la composition ci-dessus. veau corps est à peu près insoluble dans l'eau, peu solu l'alcool, assez soluble dans l'éther, le chloroforme, la b le toluène; l'eau et l'alcool le décomposent à l'ébullition. il commence à fondre vers 140°; en même temps, il br décompose, car la fusion n'est pas complète à 197°. chlorhydrique dilué paraît sans action sur lui; l'acide c le dissout en le colorant en brun rougeâtre. AI

**Sur la glyoxalisoamyline et sur ses dérivés; par MM. E ZISZEWSKY et L. SZUL (1).**

*Glyoxalisoamyline*  $C^7H^{12}Az^2$ . — Ce composé, qui pre sance dans l'action du glyoxal sur l'isovaléraldéhyda moniaque, peut être préparé en grandes quantités par du gaz ammoniac sur un mélange alcoolique de glyoxal déhyde isoamylique maintenu à la température ordin produit de la réaction est évaporé au bain-marie, au vingt-quatre heures, avec addition de chaux éteinte, le repris par l'alcool et la solution alcoolique distillée au

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1291.

mètre : la fraction 250-280° est purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante.

La glyoxalisoamyline se présente en aiguilles aplaties, fusibles à 120-121°, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, peu solubles dans la benzine et dans l'éther, assez solubles dans l'eau bouillante. Elle distille à 273-274° sous une pression de 748 millimètres.

Le chlorhydrate  $C^7H^{12}Az^2.HCl$  est incolore, déliquescent et fond à 135-136°.

Le bromhydrate  $C^7H^{12}Az^2.HBr$  forme des cristaux indistincts, déliquescents, fusibles à 100°. Le sulfate n'a pu être obtenu cristallisé.

L'oxalate  $(C^7H^{12}Az^2)C^2H^2O^4$  se présente en grands cristaux orthorhombiques, fusibles à 196°.

Le chloroplatinate  $(C^7H^{12}Az^2.HCl)^2PtCl^4$  forme des aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on traite une solution éthérée de glyoxalisoamyline par du brome sec, il se dépose des cristaux du bromhydrate de cette base, et le liquide renferme un mélange de dibromoglyoxalisoamyline  $C^7H^{10}Br^2Az^2$  fusible à 157-158°, et de tribromoglyoxalisoamyline  $C^7H^8Br^3Az^2$ , fusible à 216-217°. On parvient à isoler ces deux dérivés en évaporant la solution filtrée et en soumettant le résidu de l'évaporation à des cristallisations fractionnées dans l'alcool.

*Glyoxalométhylisoamyline.* — Lorsqu'on traite la glyoxalisoamyline par la quantité théorique (1 mol.) d'iode de méthyle en présence d'un grand excès d'alcool amylique, on obtient un dérivé de la formule  $C^7H^{11}(CH^3)Az^2.CH^3I$ , qui cristallise en prismes orthorhombiques, fusibles à 169-170°.

*Glyoxaléthylisoamyline*  $C^7H^{11}(C^2H^5)Az^2$ . — On l'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange de bromure d'éthyle et de glyoxalisoamyline : le produit de la réaction est ensuite lavé à la potasse concentrée, puis fractionné au thermomètre. Liquide incolore, bouillant à 224-225° sous 748 millimètres; densité à 19°,6 égale à 0,9291. Le chloroplatinate



forme des prismes orangés, solubles dans l'eau chaude.

*Glyoxalopropylisoamyline.* — Même préparation. Liquide incolore, bouillant à 239-242° sous 738 millimètres;  $d=0,9149$  à 18°.

Le *chloroplatinate*  $[C^7H^{11}(C^3H^7)Az^2.HCl]^2PtCl^4$  forme des orangés, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Cette base donne avec un excès de bromure de pr produit d'addition  $C^7H^{11}(C^3H^7)Az^2.C^3H^7Br$ , en cristaux rhombiques fusibles à 162-163°, solubles dans l'eau, in dans l'éther.

*Glyoxalisobutylisoamyline*  $C^7H^{11}(C^4H^9)Az^2$ . — Liquide bouillant à 238-242° sous 742 millimètres;  $d = 0,9048$ . Le *chloroplatinate*  $[C^7H^{11}(C^4H^9)Az^2.HCl]^2PtCl^4$  forme melles orangées, peu solubles dans l'alcool et dans l'e lente.

*Glyoxal-isoamyl-isoamyline*  $C^7H^{11}(C^5H^{11})Az^2$ . — Liquide bouillant à 261-262° sous 737 millimètres;  $d = 0,9029$  à 14°, 9. *roplatinate*  $[C^7H^{11}(C^5H^{11})Az^2.HCl]^2PtCl^4$ , insoluble da cristallise dans l'alcool bouillant. Le *chlorozincate* fond et forme des cristaux indistincts, hygroscopiques, d' de neige.

Oxydée par le peroxyde d'hydrogène en solution à 3 0/ oxalisoamyl-isoamyline donne des aiguilles fusibles à 180 constituent l'amyloxamide  $C^2O^2Az^2H^3C^5H^{11}$ . AI

Sur l'oxydation au moyen du peroxyde d'hydrogène par M. BR. RADZISZEWSKY (1).

*Glyoxaline*. — Lorsqu'on dissout ce corps dans une de peroxyde d'hydrogène à 3 0/0, il se dégage de l'oxy le liquide laisse déposer au bout de quelques jours de l'

*Glyoxaléthylène*. — Elle se comporte comme la gly il se fait un abondant dépôt d'oxamide, et il paraît rester tion de l'acétamide.

*Glyoxalopropylène*. — Même résultat : abondant dépôt de.

*Glycosine*  $C^6H^6Az^4$ . — Traitée en solution sulfurique peroxyde d'hydrogène, elle donne des matières colorantes et noires, insolubles dans les dissolvants ordinaires qui n'ont pas encore été purifiées. AD.

Sur le formanhydro-isodiamidotoluène; par MM. H. HIL et R. SCHÜPPHAUS (2).

*Bromiso-orthodiamidotoluène*  $C^6H^2.CH^3_{(1)}AzH^2_{(2)}AzH$

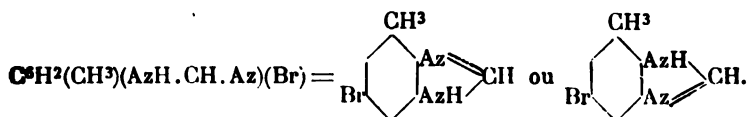
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1239.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 775

— On part de l'acétorthotoluïde : celui-ci est bromé, puis nitré ; on saponifie ensuite le groupe acétyle, puis on réduit le groupe  $\text{AzO}^2$ . Petites aiguilles incolores fusibles à  $59^\circ$ , très solubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et la benzine.

Le chlorhydrate  $\text{C}^7\text{H}^9\text{BrAz}^2 \cdot \text{HCl}$  forme des aiguilles incolores très solubles ; le sulfate  $(\text{C}^7\text{H}^9\text{BrAz}^2)^2\text{SO}^4\text{H}^2$  cristallise en lamelles incolores.

*Bromo-formanhydro-isodiamidotoluène*



On l'obtient par l'action de l'acide formique sur la base précédente. Aiguilles incolores, fusibles à  $187^\circ$ , peu solubles dans l'eau et dans la benzine, assez solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther, très solubles dans l'acétone.

Le chlorhydrate  $\text{C}^6\text{H}^7\text{BrAz}^2 \cdot \text{HCl}$  est en aiguilles très solubles ; le chloromercurate  $(\text{C}^6\text{H}^7\text{BrAz}^2 \cdot \text{HCl})^2\text{HgCl}^2$  forme des aiguilles incolores ; le chloroplatinate est un précipité cristallin d'un jaune rougeâtre ; le sulfate forme de longues aiguilles ; le dichromate  $(\text{C}^6\text{H}^7\text{BrAz}^2)^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  se présente en aiguilles rouges et brillantes ; le nitrate est peu soluble dans l'eau ; le picrate cristallise en aiguilles jaunes fusibles à  $229^\circ$ .

*Formanhydro-isodiamidotoluène*  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{CHAz} \cdot \text{AzH})$ . — Cette base se présente en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à  $143^\circ$ , très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le chloroplatinate  $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2 \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$  est en aiguilles orangées peu solubles dans l'eau ; le nitrate  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2 \cdot \text{AzO}^3\text{H}$  forme de larges aiguilles assez solubles.

AD. F.

**Réaction de l'iode à haute température sur les combinaisons organiques :** par MM. BOH. RAYMAN et K. PREIS (1).

Les auteurs ont montré précédemment que l'iode agit à  $250^\circ$  sur les combinaisons aromatiques à longue chaîne latérale en détachant cette chaîne et en enlevant les groupements méthyliques qui agissent alors par substitution sur le noyau benzique. Il se produit en même temps une hydrogénation due à la formation d'acide iodhydrique (t. 34, p. 260). On ne peut guère admettre

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 223, p. 315 à 323.

que le déplacement du méthyle est dû à une simple trans moléculaire. Pour montrer qu'il est dû à une réaction syn réalisée par les produits de décomposition, les auteurs agir les iodures alcooliques à 250° sur les carbures arom en présence d'une petite quantité d'iode.

La benzine et l'iodure de méthyle ont fourni ainsi du et du méthane.

Le toluène chauffé avec de l'iodure et un peu d'iode des xylènes, et principalement du *métaxylène*, peut-être d'éthylbenzine, un carbure  $C^9H^{12}$  (M. Schutzenberger avait du xylène et du benzyle-toluène par l'action de l'iode s luène).

Avec le *métaxylène* et l'iodure de méthyle, on a obtenu du *pseudocumène* et du *mésitylène* ainsi que des carbures et  $C^{11}H^{16}$ .

Le *pseudocumène*, mélangé de *mésitylène*, a donné avec de méthyle un mélange de carbures qui n'a pu être Avec l'iodure d'éthyle, le produit principal est l'éthyl benzine symétrique.

Lorsqu'on chauffe l'iodure d'hexyle avec 25 0/0 d'iode on obtient beaucoup de gaz combustibles, de l'acide iodé et de l'hexane.

ED.

#### Sur l'acétone-hydroquinone; par M. J. HABERMAN.

L'hydroquinone se dissout aisément à chaud dans l'ac la solution ainsi obtenue laisse déposer par le refroidissement beaux cristaux incolores et brillants, ayant pour composition  $C^3H^6O.C^6H^6O^2$ ; le corps est très soluble dans l'acétone l'alcool et l'eau bouillante; ce dernier dissolvant la déd hydroquinone et en acétone: il suffit d'ailleurs d'abandon nouveau corps dans l'air sec ou mieux dans le vide pour cette décomposition.

AD

#### Sur les alkynes aromatiques; par M. W. LAUN

*Méthyl-phényl-éthyl-alkyne*  $C^6H^5.Az.CH^3.C^2H^4(OH)$ . - base, qu'il vaudrait peut-être mieux appeler méthyl-hydroxéthylène-amine, prend naissance lorsqu'on chauffe pendant 35 heures un mélange de méthylaniline et de chlor

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 329.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 675.

du glycol éthylnique. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 218-219° sous une pression de 110 millimètres; sa densité à 0° est de 1,08065.

Les sels sont pour la plupart incristallisables; on n'a pu obtenir de chloraurate ni de chloroplatinate, car la base réduit énergiquement à froid les sels d'or et de platine avec dépôt de métal.

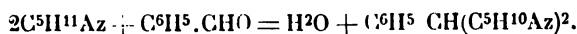
Chauffée pendant 4 heures à 100° avec de l'iodure de méthyle, elle fournit un produit d'addition  $C^6H^5.Az.CH^3.C^2H^4(OH).CH^3I$ , cristallisé en lamelles solubles dans l'acétone. Traité par l'iode en solution alcoolique, cet iodure fournit un précipité cristallin qui, purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, se présente en lamelles verdâtres, très brillantes, fusibles avec décomposition à 87°, et ayant la composition d'un périodure  $C^{10}H^{16}AzOI.I^4$ .

*Phényl-diéthyl-alkine*  $C^6H^5.Az.C^2H^5.C^2H^4(OH)$ . — On la prépare comme la base précédente, au moyen de l'éthylaniline et de de la chlorhydrine du glycol. Elle bout à 267-268°, 5.

*Méthyl-phényl-propyl-alkine*  $C^6H^5.Az.CH^3.C^3H^6(OH)$ . — Préparée au moyen de la méthylaniline et de la chlorhydrine du propylène-glycol à 120-130°, cette base bout à 262°.

*Éthyl-phényl-propyl-alkine*  $C^6H^5.Az.C^2H^5.C^3H^6(OH)$ . — On l'obtient en chauffant à 120° pendant trois jours l'éthylaniline avec la chlorhydrine propylénique; elle bout à 261-263°.

*Benzaldipipéryle*  $C^6H^5.CH(C^5H^{10}Az)^2$ . — Ce corps prend naissance lorsqu'on mélange de l'aldéhyde benzoïque avec de la pipéridine; la réaction commence à froid avec dégagement de chaleur; on l'achève en chauffant la masse en tubes scellés. L'opération est la suivante :



Le nouveau corps se présente en prismes incolores et transparents, solubles dans l'acétone, fusibles à 80-81°, et extrêmement instables; il se détruit en quelques minutes par l'action de l'eau bouillante; il ne paraît pas posséder de propriétés basiques.

AD. F.

**Sur la pipéri-propyl-alkine; par M. W. LAUN (1).**

On prépare aisément la pipéri-propyl-alkine  $C^5H^{10}Az=C^3H^6.OH$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 680.

en chauffant pendant quatre heures au bain-marie, dans un réfrigérant à reflux, un mélange équimoléculaire de pipéridine et de chlorhydrate propylénique. Cette base bout à 194°; elle est soluble dans l'eau; sa densité est 0,9456 à 0° et 0,9363 à 100°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,79.

Elle se combine à l'iodure de méthyle avec dégagement de chaleur en donnant des cristaux incolores, fusibles à 140°, solubles dans l'alcool, et ayant pour formule  $\begin{matrix} \text{C}^5\text{H}^{10} \\ \text{C}^3\text{H}^6.\text{OH} \end{matrix} \gg \text{Az} =$

Traité par le chlorure d'argent, cet iodure se transforme en chlorure correspondant; le chloroplatinate et le chloraurate cristallisés.

Lorsqu'on traite l'iodométhylate précédent par l'oxygène humide, il se convertit en hydrate d'ammonium qu'on peut représenter par  $\begin{matrix} \text{C}^5\text{H}^{10} \\ \text{C}^3\text{H}^6.\text{OH} \end{matrix} \gg \text{Az} < \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ ; cette base se décompose par la distillation en donnant de l'eau et une *méthyl-pipéri-propyl-alkine*; le chloroplatinate de cette dernière base a pour formule



Quant à la base elle-même, elle se dédouble par la potasse en *propylène-glycol* et en *méthylpipéridine*  $\text{C}^5\text{H}^{10} = \text{Az} - \text{Cl}$  bouillant à 106°.

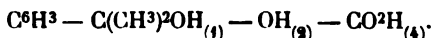
Lorsqu'on soumet la pipéripopylalkine à l'action du chlorure de benzoyle, en solution étherée et à froid, elle se combine avec le chlorure de benzoyle pour former le *benzoyl-pipéri-propyl-alkéine*  $\text{C}^5\text{H}^{10} = \text{Az} - \text{C}^3\text{H}^6.\text{O}.\text{C}^7\text{H}_5$ ; le chlorhydrate correspondant  $\text{C}^{15}\text{H}^{21}.\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}_5(\text{OH})(\text{AzO}^2)^3$  forme des cristaux d'un jaune citron; le chloraurate  $\text{C}^{15}\text{H}^{21}.\text{AzO}^2.\text{HCl}.$  est une poudre cristalline d'un jaune serin.

Lorsqu'on traite le bromhydrate de pipéripopylalkine avec le brome en tubes scellés à 100-120°, il se convertit en cristaux incolores qui paraissent être un bromhydrate de *méthylpipéridine*  $\begin{matrix} \text{C}^5\text{H}^{10} \\ \text{C}^3\text{H}^6.\text{Br} \end{matrix} \gg \text{Az.HBr}$ ; on obtient d'ailleurs le même produit en chauffant à 100-120° en tubes scellés un mélange de pipéri-propyl-alkine avec un excès d'acide bromhydrique co-



**Action de l'acide azoteux sur les acides amido-oxypropyl et amidopropénylbenzoïque ; par M. O. WIDMAN (1).**

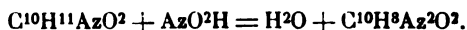
**Acide oxypropyl-oxybenzoïque**



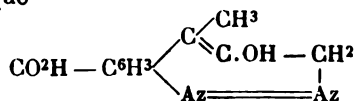
L'acide amido-oxypropylbenzoïque est dissous dans la potasse faible, la solution additionnée de la quantité équivalente de nitrite de potassium, et le mélange acidulé par l'acide acétique ou par l'acide chlorhydrique : le dégagement d'azote commence à froid et devient assez vif à 100°. Le nouvel acide se dépose par le refroidissement en lamelles ou en aiguilles aplaties, incolores, fusibles à 173°, très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther et dans l'eau chaude. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'altère pas ; l'acide sulfurique concentré le dissout et le transforme en une matière que l'eau précipite sous forme de flocons blancs et amorphes, et qui n'a pas été étudiée.

**Acide méthyl-cinnoline-carbonique**  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^2$ . — Lorsqu'on mélange des solutions de chlorhydrate d'acide amidopropénylbenzoïque et de nitrite de potassium en quantités équivalentes, il se produit un faible dégagement d'azote ; même à 70°, il se produit un précipité cristallin, jaune, qui constitue l'acide méthyl-cinnoline-carbonique. Ce corps se présente en petites lamelles rhomboédriques fusibles à 230° avec décomposition, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud, solubles dans les acides et dans les alcalis.

L'équation est la suivante :



L'auteur admet qu'il se produit tout d'abord un acide diazopropénylbenzoïque



qui perd ensuite une molécule d'eau, et se convertit en acide méthyl-cinnoline-carbonique.

Les eaux mères d'où s'est déposé l'acide méthyl-cinnoline-carbonique fournissent, par évaporation, une petite quantité d'un corps cristallisé en lamelles fusibles à 157-158°. L'analyse de ce

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 722.

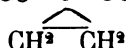
produit n'a pu être faite faute de matière; l'auteur l'a néanmoins comme étant l'acide propényl-oxybenzoïque. La formation de ce dernier acide expliquerait en effet le dégagement d'azote qui accompagne la production de l'acide méthylcarbonique.

**Sur les impuretés de l'acide benzoïque sublimé provenant de Siam; par M. O. JACOBSEN (1).**

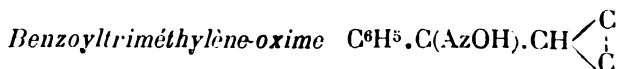
Lorsqu'on traite par une solution de carbonate de soude une quantité suffisante d'acide benzoïque sublimé provenant de Siam, on recueille à l'état insoluble un liquide plus lourd que l'eau, présentant l'aspect du baume du Pérou, doué d'une odeur agréable. Ce liquide, soumis à la distillation fractionnée, laisse un résidu charbonneux qui n'a pas été isolé et fournit des produits volatils composés d'éthers et de carbures. On peut isoler ces divers corps en traitant chaque fraction avec du soude à 50/0; les éthers restent insolubles tandis que les carbures se dissolvent; il ne reste plus qu'à aciduler par l'acide et à extraire par l'éther pour les recueillir à leur tour. En opérant ainsi, l'auteur a pu caractériser les corps suivants: le benzoate de méthyle et de benzyle, la vanilline, le gâïacol, le benzoylgâïacol, la pyrocatéchine et la benzophénone.

**Dérivés du triméthylène; par M. W.-H. PERKIN**

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile à 200° l'acide acétyltriméthylénecarbonique  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$ , il perd de l'acide



acétique et se transforme en acétyltriméthylène  $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , liquide incolore et mobile, bouillant à 112-113° sous 720



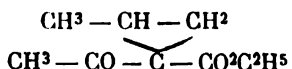
ce corps résulte de l'action de l'hydroxylamine à froid sur une solution alcoolique de benzoyltriméthylène; il se présente sous la forme de cristaux fusibles à 86-87°, très solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzène, la chaux.

(1) *Archiv. der Pharmacie* (3), t. 22, p. 366.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1440.

Si l'on effectue à chaud (130-140°) la réaction de l'hydroxylamine sur le benzoyltriméthylène, il se produit diverses bases, dont l'une au moins est une matière colorante bleu-violet, et sur lesquelles l'auteur se propose de revenir plus tard.

*Acétylméthyltriméthylènegarbonate d'éthyle*



On chauffe pendant 2 jours à 100°, en vase clos, un mélange d'acétylacétate d'éthyle (26 gr.) et de bromure de propylène (40 gr.) avec du sodium (4,36) préalablement dissous dans de l'alcool absolu; on reprend le produit par l'eau et on épuise par l'éther; le résidu de l'évaporation de ce dernier liquide est enfin soumis à la distillation fractionnée. Le nouveau corps est un liquide incolore, doué d'une odeur faible, bouillant à 210-215° sous 720<sup>mm</sup>.

L'acide correspondant s'obtient en saponifiant l'éther par la potasse alcoolique au bain-marie, neutralisant par  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , évaporant à sec et reprenant par l'éther. C'est un liquide épais, presque incolore.

Le sel d'argent  $\text{C}^7\text{H}^9\text{O}^3\text{Ag}$  est une poudre blanche, amorphe, peu soluble dans l'eau.

AD. F.

**Sur quelques dérivés de la nitro-β-naphtoquinone;**

par M. O. KORN (1).

*Amido-bioxy-naphtaline*  $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{AzH}^3.(\text{OH})^2$ . — La nitro-β-naphtoquinone, soumise à la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit des cristaux d'une combinaison stannique, d'où l'on isole par l'action de l'acide sulfhydrique et par évaporation, le chlorhydrate d'amido-bioxy-naphtaline  $\text{C}^{10}\text{H}^5(\text{OH})^2\text{AzH}^3.\text{HCl}$ , en lamelles incolores qui brunissent rapidement à l'air. Le corps ainsi préparé est isomère avec le chlorhydrate d'amido-oxynaphtol de Graebe et Ludwig; ce dernier fournit en effet par l'action de l'ammoniaque un oximidonaphtol en lamelles orangées, tandis que le chlorhydrate de l'auteur donne par le même réactif une base jaune qui se transforme rapidement en une poudre bleue. D'autre part, le corps de Graebe et Ludwig est converti à 120° par l'acide chlorhydrique dilué en oxynaphtaline, tandis que le corps dont il s'agit actuellement n'est pas altéré par l'acide chlo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 206.

rhodrique à 140°. L'auteur l'envisage comme ayant la composition  $C^{10}H^3(OH)^2(AzH^2)_{(1,2)}^{(3)}$ .

*Nitro-β-naphtoquinone-anilide*  $C^{10}H^4(OH)(AzO^2) < O$

— On chauffe un mélange de nitro-β-naphtoquinone, d'aniline (2-3 mol.) jusqu'à dissolution complète; on observe le refroidissement des aiguilles rouges, qui, après cristallisation dans le xylène, fondent à 253°.

Si l'on emploie un excès d'aniline, il se produit des cristaux jaunes fusibles à 183-185° dont la composition n'a pu être établie.

**Sur quelques homologues élevés de l'acétylène, et sur la solidification considérée comme températures de fusion; par M. F. KRAFFT (1).**

Le dodécylène  $C^{12}H^{24}$ , traité en solution dans le sulfocarbonate de potasse, fournit un produit  $C^{12}H^{24}Br^2$ , qui, lavé à l'eau et séché sur l'acide sulfurique, présente sous la forme d'un liquide huileux: ce dibromure cristallise quand on le refroidit au moyen de l'acide sulfurique à 15°. Chauffé pendant 5 heures à 150° avec de la potasse alcoolique, ce dibromure perd 2HBr et se transforme en dodécylène  $C^{12}H^{22}$ , liquide bouillant à 105° sous une pression de 15 millimètres. Refroidi au moyen de l'acide sulfurique, le dodécylène se prend en cristaux fusibles à 9°. Sa densité trouvée:  $d_0 = 0,830$ ;  $d_{15} = 0,7917$ ;  $d_{32,5} = 0,7788$ ; on a calculé  $d_9 = 0,8097$ .

Le tétradécylène  $C^{14}H^{28}$  fournit de même un tétradécylène  $C^{14}H^{28}Br^2$ , fusible à 0°, qui se convertit par la potasse alcoolique en tétradécylène  $C^{14}H^{26}$ ; ce carbure fond à +6°,5 et bout sous 15 millimètres. Sa densité est:  $d_{6,5} = 0,8064$ ;  $d_{15,5} = 0,7892$ .

Le cétène  $C^{16}H^{32}$  fournit un dibromure  $C^{16}H^{32}Br^2$  fusible à 20°, qui se transforme, par la potasse alcoolique, en hexadécylène  $C^{16}H^{30}$ , fusible à 20° et bouillant à 160° sous 15 millimètres. Sa densité est:  $d_{30} = 0,8039$ ;  $d_{30} = 0,7969$ . L'hexadécylène  $C^{16}H^{32}$  fournit l'hexadécylène que le cétène.

Le bromure d'octadécylène  $C^{18}H^{36}Br^2$  fond à 24°. Traité

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1371.

potasse alcoolique, il donne l'*octodécylidène*  $C^{18}H^{34}$  fusible à  $30^{\circ}$  et bouillant à  $184^{\circ}$  sous 15 millimètres ;  $d_{30}=0,8016$ .

En comparant les constantes physiques de ces homologues de l'*acétylène*, on voit qu'ils ont sensiblement le même poids spécifique à leur point de fusion. On remarque en outre que leur volume moléculaire (quotient du poids moléculaire par le poids spécifique) augmente de 35,7 quand on passe de l'un à un autre qui en diffère par  $C^2H^4$  en plus.

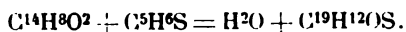
AD. F.

**Recherches sur la réaction de Laubenthalmer ;**  
par M. E. ODERNHEIMER (1).

La propriété, découverte en 1875 par Laubenthalmer, que possède le toluène de fournir avec la phénanthrène-quinone et l'acide sulfurique concentré une coloration bleue, est due, comme l'a démontré V. Meyer, à la présence d'une petite quantité de thiotolène (méthylthiophène).

L'auteur du présent mémoire, ayant à sa disposition une certaine quantité de thiotolène, a cherché à préparer à l'état de pureté cette matière colorante.

La phénanthrène-quinone, dissoute dans l'acide acétique cristallisable, est additionnée de thiotolène, puis d'acide sulfurique concentré ; on doit éviter toute élévation de température. Le liquide prend une belle coloration bleu foncé ; on l'abandonne à lui-même pendant quelques heures, puis on le verse dans un grand excès d'eau froide : il se précipite des flocons bleu indigo, que l'on purifie par lavage à l'eau, dissolution dans l'éther, et précipitation par la ligroïne. Ainsi préparée, cette matière colorante forme une poudre bleu foncé, qui prend quand on la comprime un éclat cuivré ; elle est soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, insoluble dans l'eau. Elle paraît avoir pour formule  $C^{19}H^{12}OS$  ; elle aurait pris naissance suivant l'équation



Chauffée dans un tube à combustion avec du chromate de plomb, cette matière fournit un sublimé d'anthraquinone ; distillée sur de la poudre de zinc, elle fournit du phénanthrène.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1338.

**Transformation de l'acide gluconique en caprolactone et en acide caproïque normal; par MM. H. KILIAN et KLEEMANN (1).**

Les auteurs recommandent le procédé suivant pour la préparation de l'acide gluconique  $C^6H^{12}O_7$ . A une dissolution aqueuse de glucose dans 5 parties d'eau, on ajoute à froid 2 parties de brome, et on abandonne le tout à la température ordinaire jusqu'à ce que le brome ait disparu. On fait ensuite bouillir pendant un certain temps, puis on laisse refroidir, et on ajoute la quantité nécessaire de carbonate de plomb strictement nécessaire pour neutraliser l'acide bromhydrique formé; on concentre le liquide à moitié de son volume, on filtre, on élimine les dernières traces de brome par l'addition au moyen de l'oxyde d'argent récemment précipité, on filtre, on traite le liquide par l'acide sulfhydrique, on fait enfin bouillir avec du carbonate de calcium: la liqueur laisse déposer par le refroidissement le gluconate de calcium (70 0/0 du poids de la glucose employée). Il ne reste plus qu'à décomposer ce sel par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique et à évaporer à consistance sirupeuse. Pendant cette opération, une portion de l'acide gluconique se transforme en une matière neutre qui est sans doute une lactone.

L'acide gluconique (1 p.) chauffé pendant sept heures dans un appareil à reflux avec de l'acide iodhydrique bouillant (10 p.) et du phosphore rouge, se convertit en caprolactone  $C^6H^{10}O_2$ . Pour isoler ce dernier corps, on distille le produit brut de la réaction, on décolore par  $SO_2$  le liquide filtré, on neutralise par la potasse et on l'épuise par l'éther. Celui-ci donne par évaporation la caprolactone souillée de quelques gouttes iodées; on élimine ces impuretés en chauffant la liqueur brute avec du zinc et de l'acide chlorhydrique dans un appareil à reflux, pendant une heure, distillant ensuite, et reprenant le produit distillé par l'éther, après neutralisation. Séchée sur du carbonate de potassium, la caprolactone normale bout à  $160^\circ$  et présente les propriétés décrites par Fittig et Hjelt.

Chauffée pendant trois heures à  $160^\circ$  avec de l'acide chlorhydrique et du phosphore rouge en tubes scellés, la caprolactone se transforme en acide caproïque normal  $C^6H^{12}O_2$ . Pour isoler l'acide, on distille le produit dans un courant de vapeur d'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1296.

neutralise par le carbonate de calcium le liquide distillé, on l'épuise par l'éther qui dissout la lactone non attaquée, et on évapore enfin à cristallisation. Il ne reste plus qu'à décomposer le sel de calcium par un acide, pour obtenir à l'état de pureté l'acide caproïque normal.

La transformation successive de l'acide gluconique en caprolactone normale, puis en acide caproïque normal, prouve que ce corps renferme bien une chaîne normale d'atomes de carbone ; il résulte de là que la glucose elle-même renferme une chaîne normale et non un noyau propyl-isopropylique, comme aurait pu le faire supposer sa transformation en saccharine au moyen des alcalis.

AD. F.

#### Sur le carbonate d'éthyle et de phényle ;

par M. B. PAWLEWSKY (1).

Le carbonate d'éthyle et de phényle  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$  a été préparé par l'auteur au moyen du chlorocarbonate d'éthyle et du phénol en présence du chlorure d'aluminium : le produit de la réaction est versé dans l'eau, le liquide huileux qui se sépare est repris par l'éther, et la solution étherée séchée et fractionnée. Le carbonate d'éthyle et de phényle bout entre 200 et 210° ; sa densité à 0° est égale à 1,1134.

AD. F.

#### Sur les nitrosophénols ; par M. H. GOLDSCHMIDT (2).

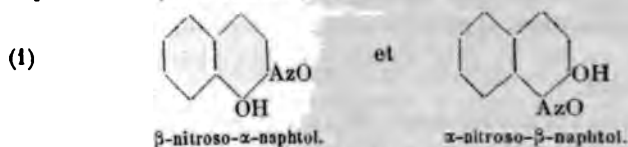
L'auteur a précédemment émis l'hypothèse que les nitrosophénols appartiennent à la classe des composés isonitrosés : il se fondait pour cela sur leur mode de formation par l'action de l'hydroxylamine sur les quinones. Il apporte aujourd'hui à l'appui de cette manière de voir un nouvel argument.

On sait que le  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naphтол  $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AzO}^2$  (préparé par l'action de l'hydroxylamine sur l' $\alpha$ -naphthoquinone) se convertit par l'action de l'hydroxylamine en tubes scellés en un composé  $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}$ , cristallisé en aiguilles incolores et fusibles à 77°. Il était probable à priori que l' $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphтол se comporterait de même vis-à-vis de l'hydroxylamine, et fournirait également

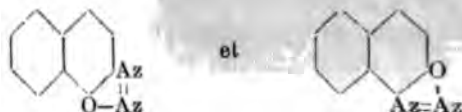
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1205.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 801.

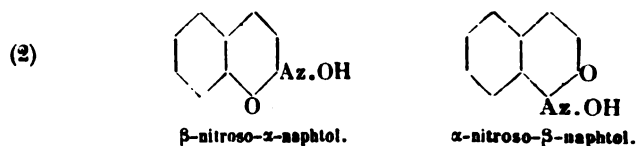
un dérivé  $C^{10}H^6Az^2O$ . Seulement, si l'on admet pour les naphthols  $\alpha$  et  $\beta$  les constitutions



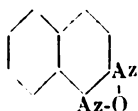
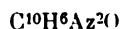
on devra représenter leurs dérivés de formule  $C^{10}H^6Az^2O$  schémas



tandis que si l'on admet que les nitrosonaphthols sont posés isonitrosés



on doit admettre qu'ils fourniront tous deux le même



Or, en chauffant à  $150^\circ$  l' $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol (préparé par l'action du nitrite d'amyle sur le  $\beta$ -naphthol) avec du drate d'hydroxylamine, l'auteur a obtenu un dérivé *identique et non isomère* avec celui que fournit dans les conditions le  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naphthol. Il faut donc admettre que les nitrosonaphthols sont réellement des composés isonitrosés.

AD.

**Sur le camphoroxime; par M. E. NÄGELI (1).**

L'auteur a précédemment indiqué la préparation et les propriétés du camphoroxime  $C^9H^{16} = C = AzOH$  et de son

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 805.



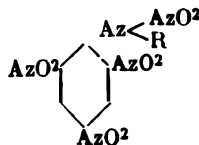
$\text{C}^6\text{H}^{15}\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{Az} \end{array}$ . Cet anhydride n'est pas altéré par l'action de l'acide

chlorhydrique à 170°, non plus que par la potasse aqueuse. Au contraire, chauffé dans un appareil à reflux avec de la potasse alcoolique pendant 5-6 heures, il se convertit en *isocamphoroxime*  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{AzOH}$ . Ce dernier corps se dépose par le refroidissement de la masse sous la forme de lamelles brillantes, fusibles à 125°, très solubles dans l'éther, l'alcool, les acides concentrés, insolubles dans les alcalis, assez solubles dans l'eau bouillante. Il diffère de son isomère le camphoroxime par son point de fusion, par son manque d'odeur, et par la propriété de ne pas fournir d'éther quand on le traite par l'iodure de méthyle en présence d'éthylate de sodium.

AD. F.

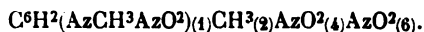
Sur les nitramines dérivant des dialkyltoluidines isomères ;  
par M. P. Van ROMBURGH (1).

On sait que, par l'action de l'acide azotique fumant, les anilines bisubstituées fournissent des dérivés tétranitrés



Il était intéressant de voir ce qui se passerait si une des positions 2 ou 4 était déjà occupée par un radical. Le présent mémoire prouve que, dans ce cas, le radical reste inaltéré et qu'on obtient un dérivé trinitré seulement, dans lequel deux  $\text{AzO}^2$  tiennent au noyau, le troisième étant toujours à l'état  $\text{AzRAzO}^2$  qui fait rentrer le dérivé dans la classe des nitramines.

*Dinitroorthocrésylméthylnitramine*



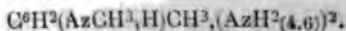
obtenue en nitrant la diméthylorthotoluidine



Point de fusion 119-120°. La potasse la transforme en dinitrocrésol  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})_{(1)}\text{CH}^3_{(2)}\text{AzO}^2_{(4)}\text{AzO}^2_{(6)}$ . Ce crésol, traité par l'ammoniaque, donne la dinitroorthotoluidine fusible à 209°.

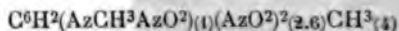
(1) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 3, p. 392.

Par réduction au moyen de l'étain et de l'acide drique, la nitramine donne une triamine



*Dinitro-orthocrésyléthylnitramine.* — Ce composé, du précédent, est préparé d'une manière analogue à 71-72°.

*Dinitroparacrésylméthylnitramine.* — Obtenu à l diméthylparatoluidine, ce corps

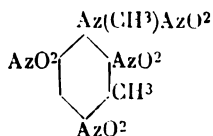


donne par la potasse le dinitroparacrésol fondant L'éther éthylique de ce crésol, traité par l'ammoniaq la dinitroparatoluidine.

La nitramine se transforme par réduction en méthyl toluène  $C^6H^4(AzHCH^3)(AzH^2)^2CH^3$ .

La diéthylparatoluidine donne lieu aux mêmes réacti

La diméthylmétatoluidine laissant libres les places 1 vait se transformer en un dérivé tétranitré, le 4° group substituant dans le radical  $Az(CH^3)^3$ . Et en effet, par l'acide azotique, on obtient la trinitrocrésylméthylnitram



qui fond à 102°.

L'auteur n'a pu avoir ce produit en assez grande pour faire les réactions comparatives.

#### Étude sur le groupe du thiophène; par M. L. WEI

L'auteur a examiné une benzine bouillant à 78-80°, q nait de la rectification du goudron de houille, et qui purifiée que par distillation, sans traitement aux acide connu que ce produit renferme sensiblement la même de thiophène que la benzine ordinaire du commerce. que cette dernière reste, en somme, la matière premièr vient le mieux à la préparation du thiophène.

*Monochlorothiophène*  $C^4H^3ClS$ . — Ce corps prend 1

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 792.

En même temps que le dichlorothiophène, par l'action d'un courant rapide de chlore humide sur du thiophène brut (mélange de benzine et de thiophène) refroidi à 0°. Le produit de la réaction est traité par la potasse alcoolique, lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium, et fractionné au thermomètre. Le monochlorothiophène bout à 130°.

Le dichlorothiophène  $C^4H^2Cl^2S$  passe à 170°.

Ces deux corps sont des liquides huileux, ressemblant beaucoup aux monochloro et dichloro-benzines ; ils donnent la réaction de l'indophénine.

**Tétrachlorothiophène**  $C^4Cl^4S$ . — On le prépare en traitant par un rapide courant de chlore le dibromothiophène refroidi à 0°, tant qu'il se dégage du brome ; on fait ensuite bouillir le produit avec de la potasse alcoolique, puis on le lave à l'eau ; on reprend par l'éther ; on traite la solution étherée par le noir animal, puis on le sèche, et on fractionne au thermomètre. Le tétrachlorothiophène bout à 245° ; il cristallise en grandes aiguilles parfaitement blanches, fusibles à 36°, solubles dans l'alcool.

**Acide thiophène-sulfonique**  $C^4H^3S.SO^3H$ . — On l'obtient en traitant par l'acide sulfurique concentré une solution de thiophène brut dans de la ligroïne pure : il est très hygroscopique.

Le sel de sodium  $C^4H^3S.SO^3Na + H^2O$  cristallise en lamelles brillantes.

Le sel de baryum  $(C^4H^3S.SO^3)^2Ba + 3H^2O$  se présente en mame-  
lons très solubles dans l'eau.

Le sel d'argent  $C^4H^3S.SO^3Ag + 3H^2O$  forme des lamelles blanches, qui noircissent rapidement à la lumière ; il est très hygroscopique.

Le sel de plomb  $(C^4H^3S.SO^3)^2Pb + H^2O$  se présente en cristaux confus très solubles.

Le sel de calcium  $(C^4H^3S.SO^3)^2Ca$  forme des lamelles blanches, très solubles ; l'eau de cristallisation n'a pu être déterminée.

Le chlorure thiophène-sulfonique  $C^4H^3S.SO^2Cl$  se produit par l'action du perchlorure de phosphore sur le thiophène-sulfonate de sodium ; après avoir chassé la majeure partie de l'oxychlorure formé dans la réaction, on reprend par l'eau glacée et on épuise par l'éther. C'est un liquide huileux, bouillant avec décomposition au-dessus de 200° ; il laisse à la longue déposer quelques cristaux fusibles à 28°, sublimables, et paraissant avoir la même composition.

*Thiophène-sulfamide argentique*  $C^4H^3S.SO^2AzHAg$ . — Solution alcoolique de thiophène-sulfamide est additionnée d'une quantité équivalente de nitrate d'argent, après quoi on ajoute l'ammoniaque : on obtient ainsi de belles houppes blanches.

*Thiophène-sulfanilide*  $C^4H^3S.SO^2AzHC^6H^5$ . — Belles houppes fusibles à  $96^\circ$ , non sublimables, obtenues par l'action du chlorure de thiophène-sulfonique, à la température ordinaire.

Le *thiophène-sulfonate d'éthyle*  $C^4H^3S.SO^2C^2H^5$  se forme en présence par l'action du chlorure thiophène-sulfonique sur le chlorure de sodium ; c'est un liquide huileux, jaunâtre, soluble dans l'éther.

*Acide thiophène-sulfonique*  $C^4H^3S.SO^2H$ . — Le chlorure de thiophène-sulfonique en solution alcoolique est additionné de portions de poudre de zinc jusqu'à ce que la masse soit pâteuse ; on lave alors à l'eau, et on traite le résidu insoluble dans une solution de carbonate de sodium ; le thiophène-sulfonate de zinc peu soluble est aussi transformé en sel sodique ; le résidu ne reste plus qu'à filtrer, concentrer au bain-marie, ajouter l'acide  $HCl$  et épuiser par l'éther. On obtient finalement un liquide huileux à peine jaunâtre, qui se prend dans le vide sec en aiguilles fusibles à  $67^\circ$ , très solubles dans l'eau, l'alcool. Ce corps donne la réaction de l'indophénine.

Le *sel d'argent*  $C^4H^3S.SO^2Ag$ . — Se présente en beaux cristaux blancs ;

Le *sel de baryum*  $(C^4H^3S.SO^2)^2Ba + 2H^2O$  forme des cristaux blancs très solubles ;

Le *sel de zinc*  $(C^4H^3S.SO^2)^2Zn + 3H^2O$  cristallise dans l'eau bouillante en belles lamelles blanches.

**Sur les produits de condensation du thiophène avec les aldéhydes, le méthylal et l'alcool benzylique ; par M. A. F.**

*Dithiényltrichloréthane*  $CCl^3-CH(C^4H^3S)^2$ . — Un mélange de chloral (10 gr.) et de thiophène brut (23 gr.) est dissous dans 200 grammes d'acide acétique cristallisable, et la solution est ajoutée goutte à goutte d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique cristallisable. On observe la disparition du thiophène (réaction de l'indophénine avec l'acide sulfurique). On verse ensuite dans l'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1341.

épaise par la ligroïne : ce liquide, lavé à la soude, fournit par évaporation le dithiényltrichloréthane en belles lamelles fusibles à 76°, très solubles dans l'alcool chaud, le sulfure de carbone, l'éther, la ligroïne, peu solubles dans l'alcool froid. Ce corps, chauffé avec de l'isatine et de l'acide sulfurique, donne une coloration d'un rouge violacé.

*Dithiényldichloréthylène*  $\text{CCl}_2 = \text{C}(\text{C}^*\text{H}^3\text{S})_2$ . — Ce corps prend naissance par l'ébullition du précédent (1 mol.) avec de la potasse alcoolique (1 1/4 mol.). On chasse l'alcool par distillation, et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau. On obtient ainsi un liquide limpide, soluble dans l'éther, qui donne à froid par l'isatine et l'acide sulfurique une belle coloration bleu violacé.

*Hexabromodithiényltrichloréthane*  $\text{CCl}_3\text{-CH}(\text{C}^*\text{Br}^3\text{S})_2$ . — On le prépare en traitant par le brome une solution sulfocarbonique de dithiényltrichloréthane ; la réaction commence à froid ; on l'achève en chauffant dans un appareil à reflux. On obtient par le refroidissement des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Ce corps fond à 176° ; il est très soluble dans l'éther et dans le chloroforme : chauffé avec de l'isatine et de l'acide sulfurique, il ne donne pas de coloration.

*Dithiényltribrométhane*  $\text{CBr}_3\text{-CH}(\text{C}^*\text{H}^3\text{S})_2$ . — On opère comme pour le dithiényltrichloréthane, en substituant le bromal au chloral. Belles pyramides fusibles à 101-102°.

*Dithiényldibrométhylène*  $\text{CBr}_2 = \text{C}(\text{C}^*\text{H}^3\text{S})_2$ . — C'est un liquide incolore, distillable avec la vapeur d'eau, qui prend naissance par l'ébullition du précédent avec de la potasse alcoolique.

*Dithiénylméthane*  $\text{CH}_2(\text{C}^*\text{H}^3\text{S})_2$ . — On dissout 2 grammes de méthylal et 9 grammes de thiophène brut dans 60 grammes d'acide acétique cristallisable, et on ajoute goutte à goutte un mélange à parties égales d'acides acétique et sulfurique ; quand le liquide, d'abord jaune, commence à se résinifier, on le verse dans l'eau et on épuise le tout par l'éther. On obtient ainsi un liquide huileux, bouillant à 267°, qui possède une agréable odeur d'orange, et qui laisse quelquefois déposer des cristaux fusibles à 43° : liquide et cristaux donnent à froid avec l'isatine et l'acide sulfurique une belle coloration rouge.

*Phényl-thiényl-méthane*  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^*\text{H}^3\text{S} \end{smallmatrix}$ . — On dissout dans

l'acide acétique cristallisable (100 gr.) de l'alcool (5 gr.) et du thiophène pur (6 gr.) étendu de son volume de ligroïne ; puis on ajoute un mélange à parties égales d'acide acétique et sulfurique : lorsque le thiophène a disparu (on ne peut plus le précipiter par l'indophénine), on verse dans l'eau et on épuise par l'éther ; on évapore l'éther et on distille le résidu dans un bain-marie à vapeur d'eau. Le phénylthiénylméthane est un liquide bouillant à  $265^{\circ}$  ; il possède une agréable odeur de mandarine et donne à froid avec l'isatine et l'acide sulfurique une réaction rouge.

Sur le corps qui accompagne le toluène du goudron  
par MM. V. MEYER et H. KREIS (1).

Le toluène du goudron renferme en petite quantité une substance supérieure du thiophène, le *thiotolène*, dont la propriété caractéristique est de donner la réaction de Liebermann (2).

On a précédemment fait connaître le *dibromo- $\alpha$ -thiotolène*  $C_6H_4Br_2S.CH_3$ , liquide huileux bouillant à  $227-229^{\circ}$ . Traité par un excès de brome, ce dérivé se convertit en *tribromo- $\alpha$ -thiotolène*  $C_6H_3Br_3S.CH_3$ , aiguilles blanches et brillantes fusibles à  $240^{\circ}$ .

Quant au thiotolène lui-même, il est très difficile à séparer du toluène. Ce traitement du toluène brut par l'acide sulfurique donne un produit contenant 15 0/0 de thiotolène et 85 0/0 de toluène. Ce mélange qu'on ne parvient plus à enrichir en thiotolène par un nouveau traitement à l'acide sulfurique, et qu'on ne parvient plus à séparer par la distillation. Le procédé seul qui ait permis jusqu'à présent d'obtenir le thiotolène de pureté :

Le thiotolène brut (à 15 0/0) est traité à froid par l'acide sulfurique en présence d'oxyde jaune de mercure : le toluène n'est pas oxydé dans ces conditions, tandis que le thiotolène donne des dérivés de substitution iodés à points d'ébullition très élevés. On sépare alors le toluène par distillation et quand le thermomètre marque  $180^{\circ}$ , on traite le résidu par le sodium en présence d'un peu d'eau ajoutant de temps à autre un peu d'eau de manière à empêcher l'iodure de sodium formé. La réduction terminée, on précipite l'iodure par l'eau, on sèche sur le chlorure de calcium et on rectifie.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 787.

(2) Voyez p. 541.

Le thiotolène pur  $C^5H^6S$  est un liquide incolore, très mobile, bouillant à  $113^\circ$  (corr.). Son odeur est faible. Sa densité à  $18^\circ$  est 0,94.

AD. F.

Sur le dithiényle; par M. R. NAHNSEN (1).

Lorsqu'on fait passer du thiophène  $C^4H^4S$  dans un tube chauffé au rouge sombre, il se convertit pour la majeure partie en dithiényle  $C^4H^3S-C^4H^3S$ . La réaction est tout à fait semblable à celle qui permet d'obtenir le diphényle.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, le dithiényle se présente en lamelles brillantes fusibles à  $83^\circ$ ; chauffé avec de l'isatine et de l'acide sulfurique, il fournit une magnifique coloration bleue.

Si, au lieu de thiophène pur, on emploie pour cette préparation du thiophène brut (mélange de benzine et de thiophène) on obtient un produit qui paraît renfermer du diphényle, du dithiényle, et le corps  $C^6H^5-C^4H^3S$ .

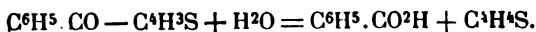
AD. F.

Sur la phényl-thiényl-acétone; par M. A. COMEY (2).

Lorsqu'on traite le thiophène brut (mélange de 60 0/0 de thiophène et de 40 0/0 de benzine) par le chlorure de benzoyle en présence du chlorure d'aluminium à la température du bain-marie, il se dégage de l'acide chlorhydrique avec des traces d'acide sulfhydrique. Le produit de la réaction est distillé dans un courant de vapeur d'eau, et le liquide distillé épuisé par l'éther; on obtient ainsi la phénylthiényl-acétone  $C^6H^5-CO-C^4H^3S$  en longues aiguilles fusibles à  $55^\circ$ , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps bout à  $300^\circ$ .

Traitée par l'hydroxylamine, suivant le procédé connu, la phényl-thiényl-acétone se convertit en phényl-thiényl-acétoxime  $C^6H^5-C(AzOH)-C^4H^3S$  prismes fusibles à  $91-92^\circ$ .

Chauffée avec de la chaux sodée, elle se dédouble en acide benzoïque et en thiophène, suivant l'équation



Il se produit en même temps une certaine quantité de benzine, sans doute aux dépens de l'acide benzoïque.

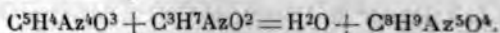
AP. F.

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 789.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 790.

Contribution à l'étude de l'acide urique; par M. F. M.

*Acide sarconisurique*  $C^8H^9Az^5O^4$ . — Lorsqu'on chauffe d'huile à  $210^\circ$  un mélange intime de 3 parties de sarco 2 parties d'acide urique, ces deux corps s'unissent avec tion d'eau, suivant l'équation.



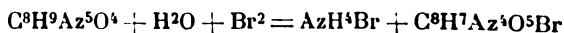
On reprend par l'eau chaude le produit de la réaction lution filtrée laisse déposer par le refroidissement l'*ac sinurique* sous la forme de cristaux prismatiques incolores fermant  $C^8H^9Az^5O^4 + 2H^2O$ .

Ce corps perd son eau de cristallisation à  $100^\circ$ . Il p réaction de la murexide. Il réduit lentement à chaud tions alcalines de cuivre. Les acides minéraux le dissol altération. Les acides acétique et formique le dissolv ment; mais ces solutions ne tardent pas à laisser déposer cristaux microscopiques, qui constituent des combinais bles, perdant lentement à froid et rapidement à chaud acide volatil, et dont la composition n'a pas été établie.

L'acide sarcosinurique forme des sels alcalins qui co des masses vitreuses solubles dans l'eau; il donne avec niaque un sel cristallin mais instable, qui perd toute so niaque par l'action de l'eau froide ou d'une température Le sel d'argent  $C^8H^7Az^5O^4Ag$  est un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique: il lentement en jaune.

Chauffé à  $110^\circ$  avec de la potasse, ou à  $150^\circ$  avec l'acide sarcosinurique se dédouble en sarcosine et acide par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissan

Sa solution aqueuse fixe le brome à chaud, et donn refroidissement des tables rectangulaires incolores de la  $C^8H^7Az^4O^5Br$ , suivant l'équation

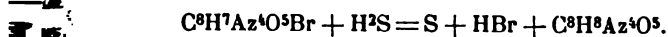


Ce dérivé bromé est soluble sans altération dans les a se dissout également sans décomposition dans l'eau d mais un excès de ce réactif le détruit avec formation de de baryum. L'ammoniaque le décompose avec dég d'azote; l'acide sulfhydrique le convertit en un nouve

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 17, p. 517.



préparé par l'auteur acide *sarcosine-méso-urique*. L'équation est la suivante :



**Acide sarcosine-méso-urique**  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^5$ . — On le prépare, après l'équation ci-dessus, en traitant par  $\text{H}^2\text{S}$  une solution aqueuse chaude du dérivé bromé précédent; on filtre et on concentre; le nouvel acide se décompose en lamelles ou en aiguilles rhomboïques, insolubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

Cet acide forme, avec l'acide acétique, une combinaison cristallisée instable de composition  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^5 \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ .

Il décompose les carbonates. Ses sels alcalins sont très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Le sel ammoniacal  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^5 \cdot \text{AzH}^3$  forme de fines aiguilles. Traité par le nitrate d'argent ammoniacal, il fournit un précipité blanc amorphe, qui paraît renfermer  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^5\text{Ag}^3$ , et qui noircit rapidement.

L'acide sarcosine-méso-urique réduit à chaud les solutions alcalines de cuivre, et, à froid, les sels d'or et le permanganate de potassium, en donnant un mélange d'acides où on a pu caractériser l'acide oxalique.

Par l'eau de brome, il régénère le corps bromé aux dépens duquel il a pris naissance; par l'eau de chlore, il donne un dérivé cristallisé paraissant présenter une composition analogue à celle du composé bromé susdit. Il n'est pas altéré à  $150^\circ$  par l'eau, l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque. AD. F.

#### Action du phénol et de l'acide sulfurique sur l'acide hippurique; par M. J. ZEHENTER (1).

On chauffe pendant 6 heures à  $140^\circ$  un mélange à parties égales d'acide hippurique et de phénol avec 3 fois son poids d'acide sulfurique, puis on verse le tout dans l'eau: il se dépose de l'acide benzoïque; on filtre et on épuise le liquide par l'éther pour éliminer les dernières traces d'acide benzoïque; après quoi, on fait bouillir avec du carbonate de plomb, pour retenir l'acide sulfurique; le liquide filtré est enfin traité par l'acide sulfurique, puis évaporé d'abord au bain-marie et ensuite dans le vide. On obtient ainsi des cristaux clinorhombiques, qui, après lavage à l'alcool et cristallisation dans l'eau, présentent la composition

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 5, p. 332.

$C^8H^8AzO^8S + H^2O$ . Ce corps fond à 183-185°; il est très dans l'alcool chaud et dans l'eau, peu soluble dans l'éther l'alcool froid. C'est un acide énergique. Le sel  $C^8H^8AzO^8SAg + 3H^2O$  forme des cristaux prismatiques, rables à la lumière, qui perdent 1 molécule d'eau à 10 de baryum ( $C^8H^8Az^8S$ ) $^3Ba + H^2O$  cristallise en aiguille viennent anhydres à 125°; le sel de cuivre forme des bleues et le sel de potassium des prismes incolores.

Soumis à la distillation sèche, cet acide se décompose donnant de l'acide sulfureux, du phénol et un résidu charbonné. Chauffé avec 2 fois son poids d'eau régale, il se convertit en aiguilles jaunes, fusibles à 100-102°, solubles dans l'éther la benzine, peu solubles dans l'eau: ce nouveau dérivé de composition n'a pas été établie, détone par la chaleur et se colore en jaune.

**Méthode de synthèse de dérivés quinoléiniques**  
par M. L. RÜCKENSTEIN (1).

**Acide anilide-malonique**  $C^6H^5.AzH.CO.CH^3.CO^2H$ . — On chauffe pendant une heure à 105° un mélange en proportions moléculaires d'aniline et d'acide malonique; la masse ainsi obtenue est traitée à chaud par le carbonate de sodium en solution, filtrée après refroidissement, est enfin acidulée et évaporée au bain-marie jusqu'à cristallisation. Les propriétés de cet acide ont été décrites par Freund (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. 17, p. 133).

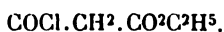
**Trichloroquinoléine**  $C^6H^3AzCl^3$ . — Un mélange d'acide anilide-malonique (1 p.) finement pulvérisé et de benzine (10 p.) est additionné peu à peu de perchlorure de phosphore (4 p.), et le tout est chauffé au bain-marie dans un appareil à reflux tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On sépare alors l'excès de benzine par distillation au bain-marie, on traite le résidu par une solution de carbonate de sodium, et on distille le tout à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. On dépose dans le récipient de longues aiguilles présentant la position de la trichloroquinoléine. Ce corps fond à 107°, est assez soluble dans l'alcool chaud, la benzine et la ligroïne. Sa réduction au moyen de l'acide iodhydrique fumant à 100° transforme en quinoléine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 738.

L'auteur n'a pas constaté la formation de dichloroquinoléine dans la réaction, mais il a reconnu l'existence d'un produit accessoire qu'il n'est pas parvenu à isoler à l'état de pureté. *Ap. 7,*

**Sur l'éther anilide-malonique, l'acide para-toluide-malonique et la méthyltrichloroquinoléine; par MM. L. RÜGHEIMER et R. HOFFMANN (1).**

*Éther anilide-malonique*  $C^6H^5.AzH.CO.CH^3.CO^2C^2H^5$ . — Il prend naissance par l'action de l'aniline sur le chlorure



On opère comme il suit : le malonate d'éthyle et de potassium  $CO^2K.CH^3.CO^2C^2H^5$  (2 p.) en suspension dans la benzine, est additionné d'une solution benzénique de  $POCl^3$  (1 p.); on achève la réaction en chauffant la masse au bain-marie. Le chlorure brut ainsi obtenu est alors traité à froid par une solution benzénique d'aniline; au bout de vingt-quatre heures, on filtre, on lave la solution benzénique à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis on l'évapore à la température ordinaire; le résidu est enfin purifié par cristallisation dans l'éther. On obtient finalement des cristaux fusibles à  $38-39^\circ$ , insolubles dans l'eau et dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, le chloroforme et la benzine.

*Acide para-toluide-malonique et méthyltrichloroquinoléine.* — L'acide para-toluide-malonique se produit par l'action de la para-toluidine sur l'acide malonique. On opère exactement comme pour la préparation de l'acide anilide-malonique. (Voy. la note précédente.) Il cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles avec décomposition à  $156^\circ$ , assez solubles dans l'alcool; sa composition répond à la formule  $CH^3.C^6H^4.AzH.CO.CH^3.CO^2H$ .

Traité par le perchlorure de phosphore en présence de benzine, il donne de la méthyltrichloroquinoléine  $CH^3.CO^2H^3Cl^3Az$ ; aiguilles fusibles à  $134^\circ$ . AD. F.

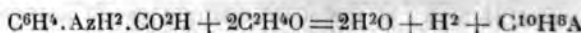
**Sur les acides quinaldine-carboniques; par MM. O. DEBNER et W.-V. MILLER (2).**

*Acide quinaldine-paracarbonique*  $C^{10}H^8Az.CO^2H$ . — Un mélange de 100 grammes de chlorhydrate d'acide paramidobenzoïque et de 100 grammes d'acide chlorhydrique concentré est additionné de 80 grammes de paraldéhyde. La réaction com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 789.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 938.

mence à froid avec dégagement de chaleur, on l'achève ; puis on étend d'eau, on filtre, on évapore à sirupeuse : le chlorhydrate d'acide quinaldine-paracade dépose au bout de vingt-quatre heures ; on le décompose par une quantité équivalente de carbonate ou d'acétate de soude, on fait recristalliser l'acide dans l'alcool bouillant. L'acide quinaldine-paracarbonique se présente en longues aiguilles blanches, fond à 259°, sublimables avec décomposition partielle, trèssolubles dans l'alcool bouillant. L'équation suivant laquelle il se forme, est la suivante :



Le chlorhydrate  $C^{11}H^9AzO^2.HCl + H^2O$  se présente en longues et fines aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique ; il perd son eau à 100°.

Le chloroplatinate  $(C^{11}H^9AzO^2.HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$  se présente en lamelles clinorhombiques assez solubles à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique faible.

Le chromate  $(C^{11}H^9AzO^2)^2Cr^2O^7H^2$  se présente en aiguilles rouges peu solubles dans l'eau.

Le sel de calcium  $(C^{11}H^9AzO^2)^2Ca + 2H^2O$  est peu soluble, il perd entièrement son eau qu'à 250°.

Le sel d'argent  $C^{11}H^9AzO^2Ag$  est un précipité gélatineux qui devient cristallin par l'ébullition avec de l'eau.

Le sel de cuivre  $(C^{11}H^9AzO^2)^2Cu + 6H^2O$  cristallise en aiguilles peu solubles ; le sel de plomb se présente en prismes.

Acide quinaldine-métacarbonique  $C^{10}H^8Az.CO^2H$ . - Comme pour l'acide para, en partant de l'acide mésoïque ; il faut seulement, pour obtenir de bons rendements, doubler la proportion d'acide chlorhydrique et de potasse.

L'acide se présente en longues aiguilles soyeuses, fond avec décomposition à 285°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

Le chlorhydrate  $C^{11}H^9AzO^2.HCl + H^2O$  forme de petites aiguilles peu solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le chloroplatinate  $(C^{11}H^9AzO^2.HCl)^2PtCl^4$  se présente en petites lamelles clinorhombiques.

Le chromate  $(C^{11}H^9AzO^2)^2Cr^2O^7H^2$  cristallise en aiguilles jaunes d'or.

**11.** Le sel de calcium  $(C^{11}H^8AzO^2)_2Ca + 2H^2O$  forme des prismes peu solubles dans l'eau : il perd les  $2H^2O$  à  $200^\circ$ .

**12.** Le sel d'argent  $C^{11}H^8AzO^2Ag$  est un précipité volumineux qui devient cristallin à chaud.

**13.** Le sel de cuivre  $(C^{11}H^8AzO^2)_2Cu + 3H^2O$  se présente en lamelles d'un vert clair.

**14.** Acide quinaldine-orthocarbonique  $C^{10}H^8Az.CO^2H + 1\frac{1}{2}H^2O$ .

**15.** Même préparation que pour les acides précédents, avec les proportions suivantes : 25 grammes de chlorhydrate d'acide antranilique, 30 grammes HCl concentré, 13 grammes paraldehyde.

L'acide se présente en lamelles incolores, fusibles à  $151^\circ$  ; il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool.

**16.** Le chlorhydrate  $C^{11}H^8AzO^2.HCl$  est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans l'acide chlorhydrique : il cristallise en lamelles qui prennent rapidement à l'air une coloration rougeâtre.

**17.** Le chloroplatinate  $(C^{11}H^8AzO^2.HCl)_2PtCl_4 + 2H^2O$  se présente en prismes orthorhombiques rouges, très solubles dans l'eau bouillante.

**18.** Le chromate cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunes.

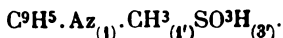
Le sel de cuivre  $(C^{11}H^8AzO^2)_2Cu + 1\frac{1}{2}H^2O$  forme des aiguilles d'un vert foncé, qui perdent à  $100^\circ$  1 molécule d'eau.

Le sel d'argent est amorphe, et devient cristallin par une longue ébullition avec l'eau ; le sel de calcium forme des cristaux mamelonnés très solubles dans l'eau.

AD. F.

**Sur quelques dérivés de la toluquinoléine ;**  
par M. J. HERZFELD (1).

*Acide quinuoléine- $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -sulfonique*

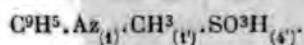


Un mélange de 50 grammes d'acide orthotoluidine-métasulfonique, 17 grammes de nitrobenzine, 85 grammes de glycérine et 70 grammes d'acide sulfurique est maintenu à l'ébullition pendant sept heures, puis versé dans six fois son poids d'eau : il se dépose de beaux prismes incolores présentant la composition ci-dessus.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 903.

$\gamma$ -oxy- $\alpha$ -méthyl-quinoléine  $C^9H^5.Az_{(1)}.CH^3_{(1)}.OH_{(3)}$ .  
 produit obtenu en fondant l'acide précédent avec de  
 fois son poids de soude caustique; on reprend par  
 épuise par l'éther. Aiguilles fusibles vers  $200^\circ$ . La sol  
 lique donne avec le chlorure ferrique une coloration  
 jaunâtre.

*Acide quinoléine- $\alpha$ -méthyl- $\delta$ -sulfonique*



On le prépare comme l'acide  $\gamma$ , en partant de l'a  
 toluidine-para-sulfonique. Il se présente en cristaux p  
 solubles dans l'eau bouillante.

$\delta$ -oxy- $\alpha$ -méthyl-quinoléine  $C^9H^5.Az_{(1)}.OH^2_{(1)}.OH_{(4)}$ .  
 l'acide précédent avec de la soude, on reprend par  
 épuise par l'éther. Cristaux fusibles au delà de  $260^\circ$ , p  
 dans le chloroforme, solubles dans l'alcool; la solu  
 lique donne avec le chlorure ferrique une coloration  
 géâtre. Comme son isomère  $\gamma$ , la  $\delta$ -oxy- $\alpha$ -méthyl-quin  
 pas entraînée à la distillation par la vapeur d'eau.

*Acides ortho-toluquinoléine-monosulfoniques*  $C^9H^5.Az$   
 — L'ortho-toluquinoléine, bouillant à  $246-248^\circ$ , a été ch  
 dant huit ou neuf heures à  $135-140^\circ$  avec 10 parties  
 furique fumant; en versant ensuite dans l'eau le p  
 réaction, on a précipité un acide monosulfonique, et  
 en solution un autre acide monosulfonique, facile à is  
 de sel de baryum. Le premier de ces acides est c  
 l'auteur sous le nom d'acide  $\alpha$ -sulfonique; l'autre est a  
 $\beta$ -sulfonique.

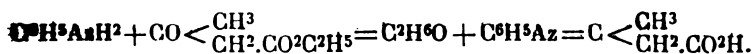
L'acide  $\alpha$  cristallise dans l'eau bouillante en lamelles  
 driques, anhydres. Ses sels alcalins sont très solubles  
 baryum, de calcium, d'argent et de cuivre sont peu so  
 Par fusion avec de la soude, cet acide fournit l' $\alpha$ -ox  
 quinoléine, en lamelles incolores, fusibles à  $94-96^\circ$ , tr  
 dans le chloroforme, l'alcool, la benzine, l'ammoniaqu  
 des et les alcalis dilués, peu solubles dans l'eau et da  
 La solution alcoolique donne avec le chlorure ferriqu  
 ration verte peu intense.

L'acide  $\beta$  se présente en beaux cristaux prismatique  
 de baryum est très soluble dans l'eau. Par fusion

A chaud, il se convertit en  $\beta$ -oxy-ortho-toluquinoline, aiguilles incolores fusibles à 92-93°, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool et dans le chloroforme; la solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une coloration verte qui passe au brun par l'addition du carbonate de sodium. AD. F.

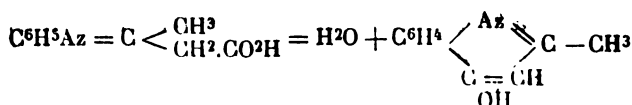
**Synthèse de dérivés quinoléiques;**  
par M. L. KNORR (1).

*Aniline et éther acétylacétique.* — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre pour donner l'acide *phényl- $\beta$ -imidobutyrique*, suivant l'équation



On chauffe le mélange à 150-160° pendant 4-5 heures, puis on évapore au bain-marie et on fait cristalliser le résidu dans la benzine ou la ligroïne; cet acide est assez soluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans l'alcool et le chloroforme, peu soluble à froid dans la benzine et la ligroïne.

L'acide sulfurique concentré le convertit à froid en  $\gamma$ -oxyquinaldine; l'acide chlorhydrique à 30 0/0 lui fait subir la même transformation à 120°. L'équation est la suivante



Cette base est un liquide huileux, très soluble dans l'éther, et doué d'une odeur analogue à celle de l'aniline.

*Orthotoluidine et éther acétylacétique.* — La réaction se produit comme avec l'aniline: on obtient, en chauffant le mélange à 150°, de l'acide *orthocrésyl- $\beta$ -imidobutyrique*, cristallisé en belles aiguilles; l'acide sulfurique concentré le transforme en *orthotolu- $\gamma$ -oxyquinaldine*  $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{AzO}$ , fusible à 185°.

*Paratoluidine et éther acétylacétique.* — Les deux corps réagissent l'un sur l'autre à 160° et fournissent de beaux cristaux d'acide *paracrésyl- $\beta$ -imidobutyrique*  $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{AzO}^2$ ; ce dernier perd  $\text{H}^2\text{O}$  par l'acide sulfurique concentré et froid et se convertit en *paratolu- $\gamma$ -oxyquinaldine* fusible à 245°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 540.

*β-naphtylamine et éther acétylacétique.* — La réaction se fait avec un peu de celles qui précèdent : en chauffant à 150° un mélange des deux corps en proportions moléculaires, on obtient une masse cristalline, qui, par dissolution dans la benzène, fournit des aiguilles fusibles à 200°, constituant l'acide *β-naphtyl-β-imidobutyrique*  $C^{22}H^{20}AzO$ . Traité à l'acide chlorhydrique à 4 0/0, ce corps se dédouble en *β-naphtylamine* et en acide *β-naphtyl-β-imidobutyrique* ; les aiguilles fusibles à 92°.

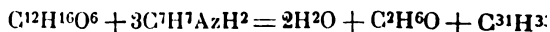
L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout l'acide en chlorhydrate de *β-naphto-γ-oxyquinaldine* ; elle-même se présente en aiguilles fusibles à 286°  $C^{14}H^{11}AzO$  ; elle distille sans décomposition à une température très élevée.

Par distillation avec 20 fois son poids de poudre de zinc, on donne la *naphtoquinaldine*, aiguilles fusibles à 88°. Le chlorhydrate  $(C^{14}H^{11}Az.HCl)^2PtCl_4$  est peu soluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique dilué et chaud ; le chromate est cristallisé.

Par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, la *naphtoquinaldine* paraît fournir un produit d'hydrogène.

*Orthophénylène-diamine et éther acétylacétique.* — On chauffe à 170° une molécule de phénylène-diamine avec une molécule d'éther acétylacétique, et on obtient, par cristallisation dans l'alcool, l'acide *phénylène-di-imidobutyrique* ; aiguilles fusibles à 176°. Ce corps est à la fois acide et base ; on obtient son chlorhydrate et un chloroplatinate bien cristallisés. Traité à l'acide chlorhydrique à 30 0/0 le décompose à 120° en régénérant l'ortho-phénylène-diamine.

*Paratoluidine et éther succinylsuccinique.* — On chauffe à 200° un mélange de ces deux corps renfermant un équivalent de paratoluidine ; on obtient après cristallisation du produit une masse de belles aiguilles fusibles à 263°, ayant pour formule  $C^{14}H^{10}O_4$ . Ce corps distille sans décomposition ; il est insoluble dans les acides, les alcalis, et la plupart des dissolvants neutres ; sa naissance suivant l'équation.





Recherches sur les produits d'addition de la quinoléine avec des éthers alcooliques; par MM. Ad. CLAUS et P. STEGELTZ (1).

En réduisant le brométhylate de quinoléine, soit en solution acide (par le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique), soit en solution alcaline (par l'amalgame de sodium) on obtient un mélange de deux bases dont l'une est volatile avec la vapeur d'eau, tandis que l'autre ne l'est pas.

La première de ces deux bases, appelée par les auteurs *tri-hydro-éthyl-quinoléine* ou *tétrahydrure d'éthylquinoléine*, a pour formule  $C^8H^{10}(C^2H^5)Az$ . C'est un liquide parfaitement incolore, bouillant à 254-258°, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le *chlorhydrate* est instable et perd son acide chlorhydrique par l'évaporation soit au bain-marie, soit à la température ordinaire dans l'air sec. Le *chloroplatinate*  $C^8H^{10}(C^2H^5)Az.HCl]^{1/2}PtCl^4$  cristallise en lamelles d'un jaune clair, solubles dans l'acide chlorhydrique dilué. Le *chlorocadmate*  $C^8H^{10}(C^2H^5)Az.HCl]^{1/2}CdCl^2$  fond à 105°; le *chloromercurate* fond à 65°.

La trihydro-éthyl-quinoléine se combine à froid avec l'iodure de méthyle, en donnant un iodure d'ammonium quinoléique  $C^8H^{10}(C^2H^5)Az.CH^3I$  fusible à 179° (non corr.), ce dernier fournit par l'oxyde d'argent l'hydrate correspondant, base cristallisée, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Le *chloroplatinate*  $C^8H^{10}(C^2H^5)Az.CH^3Cl]^{1/2}PtCl^4$  se présente en fines aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 215°.

La seconde des bases qui prennent naissance par l'action des réducteurs sur le brométhylate de quinoléine, n'est pas volatile : on l'extrait du produit de la réaction au moyen de l'éther. C'est un liquide huileux, presque incolore. Le *chloroplatinate* paraît avoir pour composition  $(C^8H^8)(C^2H^5)Az]^{3/2}2HCl.PtCl^4$  : c'est une poudre d'un rouge clair.

AD. F.

Sur les bases pyridiques et piperidiques de synthèse;  
par M. A. LADENBURG (2).

Lorsqu'on chauffe à 290° un mélange de pyridine et d'iodure de propyle, il se forme plusieurs bases que l'on peut isoler par distillation avec de la potasse et fractionnement au thermomètre.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1328.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 772.

Le produit principal de la réaction est de la pyridine et les autres produits sont deux *propylpyridines*, bouillant à 162°, l'autre à 173-175°.

La propylpyridine bouillant à 162° est un liquide incolore soluble dans l'eau, ayant une densité de 0,9393 à 0°. Son *chloroplatinate*  $(C^8H^{11}Az.HCl) \cdot 2PtCl_6$  est peu soluble dans l'eau; par oxydation au moyen du permanganate de potassium elle se transforme en acide  $\gamma$ -pyridino-carbonique. C'est donc la  $\gamma$ -propylpyridine.

La propylpyridine bouillant à 173-175° ressemble à la précédente. Sa densité est 0,9411 à 0° et 0,9306 à 15°. Son *chloroplatinate*  $(C^8H^{11}Az.HCl) \cdot 2PtCl_6$  forme des lamelles orthorhombiques très peu solubles dans l'eau. Par l'oxydation elle n'a pas fourni de produits nets.

Les deux bases précédentes sont transformées par l'acide chlorhydrique et de l'alcool en *propylpipéridines*,  $C^8H^{17}Az$ .

La  $\gamma$ -propylpipéridine bout à 157-161°; sa densité à 0° est 0,875; son *chlorhydrate* se présente sous la forme de beaux prismes; le *chloraurate* est un précipité cristallin; le *chloroplatinate* et le *picrate* sont très solubles.

L'autre propylpipéridine bout comme la conicine à 157-161°; sa densité à 0° est 0,875; son *chlorhydrate* forme des prismes; son *chloroplatinate* est peu soluble. Elle est inactive sous la lumière polarisée. C'est un poison violent. Son action physiologique est semblable à celle de la conicine: elle paralyse les muscles, sans altérer l'excitabilité musculaire.

#### Recherches sur la séparation de la strychnine et de la coniine d'avec les graisses animales; par M. H. FOCKE

L'auteur recommande le procédé suivant. Les matières grasses sont épuisées à chaud par l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique; l'extract alcoolique est filtré après refroidissement et évaporé au bain-marie, le résidu repris par 10 fois son poids d'alcool additionné d'un excès d'eau de baryte. Au bout de quelques heures, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique et on laisse au repos pendant quelque temps, puis on filtre et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; on lave le précipité avec de l'eau, et on évapore au bain-marie aussi complètement que possible et de manière à chasser l'excès d'acide chlorhydrique; le résidu de l'évaporation est repris par l'alcool absolu, et l

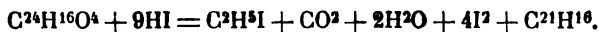
(1) *Archiv. der Pharmacie* (3), t. 22, p. 307.

évaporée à sec au bain-marie. Le nouveau résidu est dissous dans l'eau, et cette solution aqueuse légèrement acide, est épuisée par l'éther qui dissout les matières grasses encore contenues dans le liquide. Après quoi, on rend alcaline la solution aqueuse et on l'épuise de nouveau par l'éther. Enfin, le résidu de l'évaporation de l'éther est traité par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, qui ne dissout plus dans ces conditions que les alcaloïdes. L'auteur s'est assuré que ce procédé convient bien à la recherche de la morphine et de la strychnine.

AD. F.

**Produits de condensation obtenus au moyen de l'anhydride phtalique; par M. S. GABRIEL (1).**

*Anhydride phtalique et acétylacétate d'éthyle.* — Lorsqu'on chauffe au bain d'huile à 130-150° un mélange d'anhydride phtalique (200 gr.), d'acétylacétate d'éthyle (200 gr.) et d'acétate de sodium fondu (20 gr.), il se dégage de l'acide carbonique avec quelques produits à points d'ébullition bas, qui n'ont pas été examinés. La masse se colore en violet, puis en brun et laisse déposer un magma de cristaux jaunâtres; au bout de 2 ou 3 heures, on laisse refroidir, et on ajoute, avant complet refroidissement, 3 ou 4 volumes d'alcool. On obtient ainsi des cristaux jaunes et soyeux (32-36 gr.) que l'on traite par l'acide acétique cristallisable bouillant : ce liquide laisse insoluble de la *tri-ortho-benzoylène-benzine*  $C^6(C^6H^4CO)^3$  et laisse déposer par le refroidissement de fines aiguilles jaunes, fusibles à 209-211°, ayant pour formule  $C^{24}H^{16}O^4$ . Traité par l'acide nitrique fumant, ce composé donne un dérivé  $C^{24}H^{14}O^4(AzO^2)^2$ , en fines aiguilles brun jaune, fusibles au delà de 280°; chauffé pendant 3 heures à 170-175° avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127° (7 p.) et du phosphore rouge (1 p.) il se convertit en *phtalacène*  $C^{24}H^{16}$  : pour isoler ce carbure, on lave le produit avec de l'eau et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique bouillant. Le phtalacène a pris naissance suivant l'équation.



Le *phtalacène*  $C^{24}H^{16}$  se présente en cristaux incolores, fusibles à 173°.

Le composé  $C^{24}H^{16}O^4$ , qui lui a donné naissance, peut, d'après l'équation précédente, être envisagé comme du *phtalacène-carbonate d'éthyle*  $C^{24}H^{16}O^2.CO^2C^2H^5$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1389.

Chauffé pendant 4 heures à 150° avec de l'acide chlorhydrique fumant, il donne du chlorure d'éthyle, de l'acide carbonique des aiguilles jaunes, fusibles à 270-275°, dont la formule n'a été établie.

Le *phthalacone-carbonate de potassium*  $C^{21}H^{11}O^2.CO^2K$  a été préparé par le procédé suivant : l'éther est dissous dans 40 parties d'acide sulfurique concentré et la solution chauffée pendant une demi-heure au bain-marie ; après refroidissement, on précipite par l'eau, on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, on traite enfin le produit par la potasse alcoolique chaude : le sel de potassium se dépose par le refroidissement en fines aiguilles jaunes.

L'acide *phthalacone-carbonique*  $C^{21}H^{11}O^2.CO^2H$ , obtenu en précipitant par HCl une solution aqueuse du sel de potassium, cristallise dans l'acide acétique en aiguilles microscopiques jaunes, fusibles à 280-281°, assez solubles dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on traite une solution acétique de *phthalacone-carbonate d'éthyle* par la poudre de zinc au bain-marie, cet éther se convertit en *hydrophthalacone-carbonate d'éthyle*  $C^{21}H^{13}(OH)^2.CO^2C^2H^5$ . On l'isole en filtrant le liquide à chaud, et en lavant à l'eau bouillante les cristaux qui se déposent par le refroidissement ; il forme une poudre cristalline blanche, fusible à 211-213°.

Lorsqu'on chauffe le *phthalacone-carbonate d'éthyle* pendant 3 heures à 180° avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide chlorhydrique, il se transforme en *dioximidophthalacène-carbonate d'éthyle*  $C^{21}H^{11}(AzOH)^2.CO^2C^2H^5$ . Pour isoler ce dernier corps, on évapore le produit au bain-marie, on le lave à l'eau, on le dissout dans la soude et on précipite par l'acide ; on fait enfin recristalliser dans l'alcool bouillant : on obtient des aiguilles jaunes, fusibles à 263-264°.

L'acide *phthalacone-carbonique*, chauffé en solution avec de la poudre de zinc, se transforme en acide *hydrophthalacone-carbonique*  $C^{21}H^{13}(OH)^2.CO^2H$  ; pour isoler ce dernier, il suffit de précipiter la solution alcaline par HCl : après cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acide acétique, il se présente en aiguilles incolores, microscopiques, fusibles à 280°.

Traité à 180° pendant 2 heures par le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique et en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, l'acide *phthalacone-carbonique* donne de l'*dioximidophthalacène-carbonique*  $C^{21}H^{11}(AzOH)^2.CO^2H$ , aiguilles jaunes, fusibles à 272-273°.

*Anhydride phtalique et malonate d'éthyle.* — Ces deux corps fournissent en réagissant l'un sur l'autre un mélange de *tribenzoylène-benzine* et de *méthylène-phtalyle*  $C^6H_4(CO)_2CH_2$ .

AD. F.

**Dérivés du phtalacène; par M. S. GABRIEL (1).**

*Oxyde de phtalacène*  $C^{21}H^{14}O$ . — On l'obtient en oxydant le phtalacène  $C^{21}H^{16}$  (voy. la note précédente) en solution acétique par le dichromate de potassium à la température du bain-marie : il se dépose par le refroidissement en cristaux jaune citron, fusibles à 211-214°, solubles dans la nitrobenzine chaude.

*Bromophtalacène*  $C^{21}H^{13}Br$ . — Le phtalacène est traité en solution acétique saturée et froide par son poids de brome également en solution acétique : le dérivé bromé se dépose bientôt en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 184-184°,5. Soumis à la température du bain-marie à l'action du dichromate de potassium en solution acétique, il se convertit en *oxyde de bromophtalacène*  $C^{21}H^{13}BrO$ , aiguilles jaunes fusibles vers 200°.

*Dinitrophtalacène*  $C^{21}H^{14}(AzO_2)_2$ . — Aiguilles jaune foncé, fusibles avec décomposition à 270-280°, résultant de l'action de l'acide nitrique fumant sur une solution acétique de phtalacène.

*Oximido-phtalacène*  $C^{21}H^{14}(AzOH)$ . — Aiguilles jaunes et brillantes, fusibles à 265-266°, solubles dans la nitrobenzine chaude, insolubles dans la soude; on le prépare en chauffant à 150-160° en tubes scellés un mélange de phtalacène (1 mol.) et de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 mol.) avec de l'alcool et quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

*Acide phtalacénique*  $C^{20}H^{15}CO_2H$ . — On chauffe pendant six à sept heures à 350° en tubes scellés un mélange d'oxyde de phtalacène avec 80 fois son poids de chaux sodée; on reprend par l'eau bouillante, on filtre, on précipite à chaud par l'acide chlorhydrique, et on fait recristalliser dans l'acide acétique bouillant; on achève la purification par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation à l'état de sel d'argent, décomposition de ce sel par l'acide nitrique dilué, et cristallisation de l'acide dans l'acide acétique chaud : on obtient finalement des cristaux jaunâtres fusibles à 245-247°. D'après l'analyse du sel d'argent, l'acide phtalacénique est monobasique.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1397.

**Sur l'asarone; par MM. B. RIZZA et A. BUTLERO**

L'asarone, découverte en 1814 par Görz dans la racine d'asari europæum, a pour composition  $C^{12}H^{10}O^3$ . Elle fond à  $180^\circ$  à  $296^\circ$ , sans décomposition sensible; sa densité à  $18^\circ$  est 1,165. Peu soluble dans l'eau bouillante, l'asarone se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, le perchlorure de carbone et l'acétate acétique cristallisable.

Elle donne avec le brome un produit d'addition  $C^{12}H^{10}Br^2O^3$ .

Chauffée en tubes scellés avec de l'acide iodhydrique, elle paraît perdre trois groupes méthyle (à l'état d'iodure).

Oxydée en solution acétique par le dichromate de potassium, elle fournit un dérivé qui cristallise en aiguilles soyeuses.

**Sur l'asarone et l'huile étherée d'asarum europæum  
par M. Th. POLECK (2).**

L'asarone pure fond à  $61^\circ$ , et peut être distillée sans décomposition si l'on opère sur de petites quantités; ce corps est soluble dans la ligroïne, l'alcool, l'éther, le chloroforme et insoluble dans l'eau bouillante; il est inodore, insipide et incolore. Les analyses conduisent à la formule  $C^8H^{10}O^3$ .

Réduite par la poudre de zinc, l'asarone fournit un hydrogène et des gaz, parmi lesquels on a reconnu l'oxyde de carbone, le méthane et l'hydrogène.

Oxydé par le permanganate, il donne un corps de composition  $C^8H^8O^3$ , cristallisé en fines aiguilles soyeuses, fusible à  $144^\circ$ . Si l'on emploie comme oxydant l'acide nitrique, on obtient l'acide oxalique. Une oxydation complète par le permanganate fournit les acides carbonique, formique, acétique, oxalique et l'acide cristallisé fusible à  $144^\circ$ .

**Sur les dérivés phtaliques. Conversion des acides acétiques en lactones; par M. W. ROSER (3).**

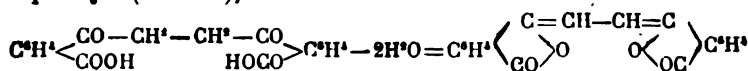
Les recherches de l'auteur ont été entreprises dans le but de remonter de l'acide phtalique aux dérivés naphtaliques. Des tentatives faites en partant de l'acide éthylène-benzoyl.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1159.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1415.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2619.

*bonique* n'ont pas conduit au résultat cherché. L'action des agents déshydratants sur cet acide conduit à une lactone, qui est l'éthine-diphtalyle (Gabriel), dont il dérive.



On dissout l'acide éthylène-benzoyle-carbonique dans quinze fois son poids d'acide sulfurique concentré et froid. L'éthine-diphtalyle se sépare après quelques heures en fines aiguilles jaunes.

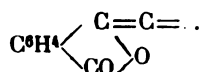
L'acide *benzoylacéto-o. carbonique*  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^5$  donne de même l'acide *phtalylacétique*  $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^4$ , comme l'a déjà observé M. Gabriel. L'auteur trouve pour ce dernier acide un point de fusion supérieur à  $260^\circ$ ; à  $276^\circ$ , il y a décomposition; l'auteur l'envisage comme un acide lactonique.

L'acide *acétophénone-o. carbonique*  $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^3$ , enfin, donne un composé  $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^2$  qui a la composition de la *méthylène-phtalide*.

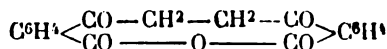
En général, les acides qui renferment le groupement



donnent par l'action de l'acide sulfurique une lactone



*Action de HCl sur l'acide éthylène-benzoyle-o. carbonique.* — La réaction a été effectuée à  $100^\circ$  en tubes scellés, et par le refroidissement le mélange s'est pris en un magma de fines aiguilles jaunes. Ces cristaux ont été épuisés par l'alcool bouillant, qui a laissé un résidu d'éthine-diphtalyle; la solution alcoolique abandonne par le refroidissement de fines aiguilles, fusibles à  $230-231^\circ$ , d'un corps ayant pour composition  $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^5$ , c'est-à-dire qu'il est moins déshydraté que l'éthine-phtalide. Comme ce corps est insoluble dans la potasse; il ne doit pas renfermer le groupe  $\text{COOH}$ , et sa constitution est sans doute



comme le produit de l'action de la chaleur seule sur l'acide diacétonique (Gabriel).

ED. W.

**Sur la constitution de l'acide phtalylacétique**  
par M. S. GABRIEL (1).

Dans l'origine, on envisageait les produits de combustion formés par l'anhydride phtalique comme des comb-phtalyle  $C^6H^2(CO)^2X^2$ , c'est-à-dire que l'on pensait qu'une certaine quantité d'eau avait été éliminée et que l'eau produite aux dépens de l'oxygène avait été éliminée. D'après les recherches ultérieures, cette eau est produite aux dépens de l'oxygène de l'un des groupes carbonylés. On assigne aux produits de condensation la formule générale  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CX^2 \\ CO \end{smallmatrix} O$ . Ce qui suit confirme cette

voir pour l'acide phtalylacétique  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C=CH.CO^2H \\ CO \end{smallmatrix} O$ .

On distille cet acide dans le vide, il se dégage  $CO^2$ , et il reste une masse demi-solide qui, redistillée dans un courant d'eau, forme une masse cristalline incolore et des cristaux rhomboïdaux de la même matière qui se déposent dans la partie aqueuse. Ce corps fond à 58-60°; il se dissout dans l'eau bouillante et dans les autres dissolvants. Il possède les propriétés de la phtalide et se convertit peu à peu en une masse vitreuse et jaunâtre, qui régénère en partie le corps primitif. On le distille dans le vide, puis avec la vapeur d'eau, et on obtient plus avantageusement le même composé en distillant le produit résineux qui accompagne la préparation de l'acide phtalylacétique (t. 30, p. 564). Pour obtenir ce produit en abondance, on fait bouillir pendant sept heures l'anhydride phtalique avec une partie d'anhydride acétique et une demi-partie d'acétate de sodium; on étend ensuite de deux fois son volume d'acide acétique et on le verse dans une grande quantité d'eau froide. Le produit se dépose sous forme d'une poudre brune qui, séchée, puis distillée dans un courant de vapeur d'eau, fournit le composé en question, composé qui constitue la méthylène-phtalyle

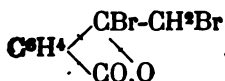
méthylène-phtalide  $C^6H^4(CO)^2=CH^2$  ou  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C=(CH^2) \\ CO \end{smallmatrix} O$ , so-  
c'est-à-dire l'acide phtalylacétique moins  $CO^2$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 321.



Le composé  $C^6H^6O^2$ , en solution chloroformique, fixe  $Br^2$ ; le produit d'addition  $C^6H^6O^2Br^2$  se sépare, par l'addition de ligroïne à la solution chloroformique concentrée, en cristaux fusibles à 98-99°. La fonction de ce produit d'addition ne se conçoit

qu'avec la seconde formule  $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C=CH^2 \\ \diagdown CO.O \end{matrix}$  et se représente par

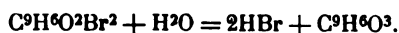


. Ce corps est soluble dans l'alcool, qui le décompose peu à peu.

La méthylène-phthalide se dissout dans la potasse, et si l'on sursature ensuite par  $HCl$ , il se dépose, par l'agitation, de larges aiguilles incolores, qui constituent l'acide acétophénone-carbonique  $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup COCH^3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , résultant d'une transposition moléculaire

du composé immédiat instable  $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C(OH)=CH^2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ .

Lorsqu'on fait bouillir le bromure de méthylène-phthalide avec de l'eau, celle-ci prend une réaction acide et dissout peu à peu le bromure; la solution émet des vapeurs irritantes par la concentration et donne alors, après refroidissement, un dépôt de cristaux qui se présentent en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 144-146°, après cristallisation dans l'alcool. C'est un corps non bromé, l'oxyde de méthylène-phthalide, formé d'après l'équation



Il est identique avec le produit obtenu en traitant par l'eau le bromométhylène-phtalyle (t. 33, p. 95).

Lorsqu'on distille l'acide phtalylbromacétique (par portions de 0<sup>gr</sup>,5), il passe une substance qui cristallise dans l'alcool faible et bouillant en longues aiguilles incolores, fusibles à 130-132°, identiques avec le bromométhylène-phtalyle  $C^6H^4(CO^2)CHBr$ , qu'on obtient par bromuration de l'acide acétophénone-carbonique et qui fixe  $Br^2$  pour donner le dibromure bromé, fusible

à 117°,5-118°,5,  $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CBr.CHBr^2 \\ \diagdown CO.O \end{matrix}$ , décrit par MM. Gabriel et

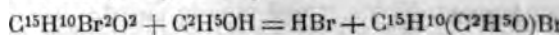
Michael.

Le benzylidène-phtalyle, résultant de la condensation de l'anhydride phtalique avec l'acide phénylacétique, représente comme le composé méthylénique un dérivé de la phthalide, ainsi que le

montre l'action du brome. Il donne en effet un produit  $C^{15}H^{10}O^2Br^2$ , qui cristallise en prismes dans le chloroforme

dont la constitution est évidemment  $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CBr.CHBr \\ \searrow CO.O \end{matrix}$

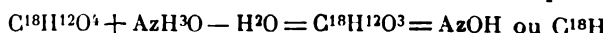
dibromure fond à  $146^\circ$  en se décomposant. Il se dissout dans l'alcool bouillant, en perdant  $HBr$ , et la solution donne par la concentration des cristaux brillants, fusibles et renfermant  $C^{17}H^{15}BrO^3$ ; il y a eu substitution d'oxygène à l'atome de brome, d'après l'équation



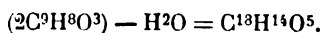
**Action de l'acide sulfurique sur l'acide acétophénone-nique; par M. S. GABRIEL, (1).**

Lorsqu'on dissout 1 gramme d'acide acétophénone-nique dans 15 grammes d'acide sulfurique concentré et froid, on obtient une solution ambrée d'où l'eau précipite l'acide acétophénone-carbonique inaltéré, si on étend d'eau aussitôt la solution. Mais si l'on attend un jour ou deux, l'eau précipite une substance gélatineuse qui se prend en une résine d'un jaune brun. La solution filtrée abandonne après vingt-quatre heures une poudre cristalline blanche (B).

La matière résineuse (A) est soluble dans l'acide acétique bouillant et se dépose de cette solution, étendue d'eau, en fines aiguilles pointées aux deux extrémités, fusibles à  $215-216^\circ$ , insolubles dans l'ammoniaque et les alcalis et renfermant  $C^9H^6O^2$  comme l'acide phtalique; seulement la formule de ce corps doit être modifiée et s'écrire  $C^{18}H^{12}O^4$ . Si on le fait digérer à  $150^\circ$  dans du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'alcool, on obtient une solution limpide qui, par l'agitation, fournit une poudre blanche qui est une combinaison oxyimidée formée d'après



La substance (B) qui accompagne ce corps  $C^{18}H^{12}O^3$  est une poudre blanche, soluble dans l'alcool, l'acide acétique, etc. Purifiée par cristallisation dans l'acide acétique, elle donne de petits cristaux légers, fusibles à  $132-135^\circ$ , et ayant pour formule  $C^{18}H^{14}O^5$ . C'est un acide formé d'après l'équation



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 266.

On a analysé les sels d'argent et de baryum.

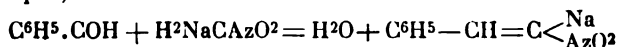
Si l'on chauffe cet acide, que l'auteur nomme *acide biacéto-phénone-carbonique*, il perd une molécule d'eau et donne le produit précédent  $C^{18}H^{12}O^4$ .

ED. W.

**Action de l'aldéhyde benzoïque sur le nitrométhane et sur le nitréthane ; par M. Bern. PRIEBS (1).**

Les aldéhydes s'unissent à un grand nombre de composés contenant du méthyle uni au groupe CO, dont la présence paraît faciliter la substitution d'un atome d'hydrogène du méthyle par un reste aldéhydique. Pensant que la présence du groupe  $AzO^2$  exercerait la même influence, l'auteur a recherché l'action des aldéhydes sur les nitroparaffines.

**ALDÉHYDE BENZOÏQUE ET NITROMÉTHANE. — Phénylnitroéthylène**  $C^6H^5.CH=CH.AzO^2$ . — Ces deux corps ne réagissent l'un sur l'autre qu'en tubes scellés, à  $160^\circ$ , en présence d'un peu de chlorure de zinc. Il se forme deux couches ; la couche inférieure est une solution de chlorure de zinc ; la couche supérieure renferme le produit de la réaction et les corps n'ayant pas réagi. On distille cette couche dans un courant de vapeur d'eau ; le nitrométhane et l'aldéhyde non combinés passent d'abord, puis seulement le phénylnitro-éthylène. Ce dernier se produit aussi, et beaucoup plus facilement, lorsqu'on agite une solution très étendue de nitrométhane dans la soude, non en excès, avec de l'aldéhyde benzoïque ;



en agitant avec de l'éther pour dissoudre les corps n'ayant pas réagi, puis, saturant par l'acide sulfurique étendu, on précipite le phénylnitro-éthylène en flocons cristallins. Le rendement est faible, à cause des réactions secondaires complexes.

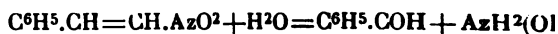
Le phénylnitroéthylène est identique avec le nitrostyrol de Simon. Il possède une odeur pénétrante de cannelle, une saveur douce et brûlante ; il irrite vivement les muqueuses. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, etc., et cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles jaunes, fusibles à  $58^\circ$  et distillant en se décomposant à  $250-260^\circ$ . Soumis à l'oxydation, il donne de l'acide benzoïque, ce qui montre qu'il renferme  $AzO^2$  dans la chaîne latérale.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 225, p. 319 à 324.

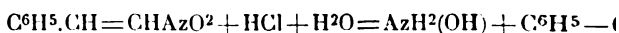
Le phénylnitro-éthylène se dissout dans les alcalis, qu'il soit très divisé, tel qu'on l'obtient en précipitation alcoolique par l'eau; la solution est très instable, se dédouble en aldéhyde benzoïque et en corps résidu de décomposition du sodium-nitrométhane. Cette solution, traitée par l'acide azotique, donne des précipités azotés métalliques; ces précipités sont également très instables. Traitée par un azotite, elle donne la réaction des azotures.

L'eau à 250° décompose le phénylnitro-éthylène en aldéhyde benzoïque et le nitrométhane, représentés par les produits de décomposition.

L'acide sulfurique dissout le phénylnitro-éthylène avec une coloration jaune; cette solution se décompose brusquement en se noircissant; la décomposition est plus nette si on étend la solution sulfurique d'un tiers de son volume d'eau; elle est primée alors par l'équation



Sous l'influence de l'acide chlorhydrique fumant, le phénylnitro-éthylène se dédouble en hydroxylamine et en phénylchloracétique



Il est probable qu'il se forme d'abord le produit  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHCl}.\text{CH}^2(\text{AzO}^2)$ .

Traité par les agents réducteurs, le phénylnitro-éthylène donne pas la phényléthylamine, ni la base  $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}_2\text{N}^3$ , mais l'azote est entièrement éliminé sous forme d'acide azotique.

*Isophénylnitro-éthylène* ( $\text{C}^8\text{H}^7\text{AzO}^2$ )<sup>a</sup>. — Les cristaux d'isophénylnitro-éthylène éprouvent peu à peu une transformation sous l'influence de la lumière; ils deviennent blancs, opaques et mats et perdent leurs propriétés caustiques. Le nouveau corps est devenu soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en lamelles transparentes, nacréées, fusibles entre 172 et 180° en se décomposant. Le produit de décomposition du phénylnitroéthylène n'est pas identique avec celui connu du nitrostyrol.

*Bromure de phénylnitro-éthylène*  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CBrH}.\text{CHCl}$ . Le phénylnitroéthylène dissous dans  $\text{CS}_2$  fixe une molécule de brome. Le dibromure formé cristallise après l'évaporation du  $\text{CS}_2$  en grands cristaux clinorhombiques, incolores et

Ce dibromure est en outre soluble dans la benzine et dans le chloroforme, mais soluble dans l'alcool et dans le pétrole léger; ce dernier l'abandonne en aiguilles opaques, fusibles à 86°. L'alcool bouillant le décompose avec formation de HBr et de *phénylbromonitro-éthylène*  $C^6H^5.CBr=CHAzO^2$ . Ce corps, qui se forme plus facilement par l'action de la soude étendue, se purifie par cristallisation dans le pétrole, d'où il se dépose en lamelles ou en aiguilles irisées, d'un jaune d'or, fusibles à 67-68°. Sa solubilité dans la soude justifie la formule ci-dessus. Son odeur rappelle celle du foin.

*Dichlorure de phénylnitro-éthylène*  $C^6H^5.CClH-CClHAzO^2$ . — On l'obtient par l'action du chlore sur une solution chloroformique du phénylnitréthylène. C'est une huile épaisse, à odeur pénétrante de reinette, d'où se déposent lentement des cristaux volumineux, fusibles à 30°, déliquescents dans la vapeur de chloroforme ou d'éther. Agité avec de la soude, ce chlorure donne le *dérivé chloré*  $C^6H^5CCl=CHAzO^2$ , qui cristallise en lamelles brillantes, d'un jaune d'or, fusibles à 48-49°.

*Dérivés nitrés.* — La nitration du phénylnitro-éthylène fournit deux dérivés nitrés isomères, qu'on peut séparer en utilisant leur différence de solubilité dans l'alcool. Le moins soluble est le *dérivé paranitré*; le plus soluble, le *dérivé ortho*. Le premier domine lorsque l'action de l'acide azotique fumant a lieu à froid (il est presque seul si l'on opère dans un mélange réfrigérant). Si l'on veut obtenir le *dérivé ortho* en quantité notable, il faut opérer à 25 ou 30°.

*Paranitrophénylnitroéthylène*  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} (CH=CHAzO) \\ (AzO^2) \end{smallmatrix}_4$ ; il cristallise dans une grande quantité d'alcool bouillant en fines aiguilles d'un jaune pâle, que l'on peut sublimer, qui fondent à 198°, et qui distillent avec la vapeur d'eau. Ce corps, qui a déjà été décrit et étudié par MM. Friedlaender et Maehli, est bien un *dérivé paranitré*, car il fournit l'acide p.nitrobenzoïque par l'oxydation.

Il fixe une molécule  $Br^2$  en donnant un *dibromure*, qui cristallise dans la benzine additionnée de pétrole en lamelles brillantes, incolores, fusibles à 102-103°.

*L'o.nitrophénylnitroéthylène*  $(C^6H^4(AzO^2)_2)(CH=CHAzO^2)_4$ , cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 106-107°, brunissant à la lumière, volatiles avec la vapeur d'eau. Oxydé par le permangan-

nate, il fournit l'acide *o.* nitrobenzoïque. Il fixe  $\text{Br}^2$ , et le mure formé est soluble dans la benzine, le chloroforme, l'acétique; il cristallise en aiguilles blanches qui fondent à 64°.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE ET NITRÉTHANE. — *Phénylnitréthylène*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}=(\text{CAzO}^2)\text{-CH}^3$ . — Ce produit de condensation se sépare moins nettement que le phénylnitréthylène, auquel il ressemble beaucoup. Il se forme beaucoup plus de produits gazeux et d'autres, parmi lesquels la benzamide. Il se dissout dans l'éther de pétrole en aiguilles jaunes, brillantes (fusion lente). Il est volatil avec la vapeur d'eau, à laquelle il communique une odeur de muscade. Son action sur les sels est moins énergique que celle du phénylnitréthylène. Il a à peu près les mêmes relations de solubilité que l'oxydé. Oxydé, il fournit de l'acide benzoïque; traité par le chlorure de calcium, il donne de l'aldéhyde benzoïque et du nitréthylène. L'acide chlorhydrique fumant le décompose lui-même. L'acide chlorhydrique fumant le résinifie et en donnant beaucoup de sel ammoniacal et d'hydroxylamine.

*Bromure de phénylnitropropylène*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHBr-CHBr-CH}_3$ . — Ce produit d'addition cristallise en prismes transparents brillants, fusibles à 77-78°,5. Il est beaucoup plus soluble que le bromure du phénylnitroéthylène, car la soude ne lui agit que très faiblement, même au bain-marie.

L'acide azotique fumant transforme le phénylnitroéthylène à 20 ou 25°, en deux dérivés nitrés. Le *p.* nitrophénylnitréthylène  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)_2(\text{CH.CAzO}^2.\text{CH}^3)_1$  est le moins soluble; il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 114°.

Le dérivé ortho nitré cristallise en lamelles d'un jaune foncé, fondent à 76-77°.

Ces dérivés nitrés donnent par oxydation, le premier, l'acide *p.* nitrobenzoïque; le second, l'acide ortho nitrobenzoïque.

#### Sur un dérivé de la brucine; par M. A. HANSSEN.

La brucine chauffée avec de l'acide chlorhydrique pur se transforme en un corps cristallisant en petites aiguilles fusibles à 284°. Ce produit est soluble dans les alcalis et précipité en bleu violet par le chlorure ferrique. On récupère l'acide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2266.

en traitant le produit de décomposition par l'iodure de méthyle et la potasse. L'iodo-méthylbrucine ainsi obtenue fond à 270°. L'auteur se réserve les recherches ultérieures sur ce corps.

G. L.

**Recherches sur la brucine ; par M. A. HANSSEN (1).**

Ces recherches avaient pour objet d'éclaircir la constitution de la brucine. L'oxydation de cet alcaloïde par le permanganate de potassium n'ayant fourni que de l'acide oxalique, l'auteur eut recours à un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique faible à la température de l'ébullition.

Le produit de cette réaction, encore bouillant, fut versé lentement dans l'eau de baryte bouillante ; le liquide filtré fut ensuite concentré au bain-marie, après avoir été débarrassé de l'hydrate de baryte en excès par un courant d'acide carbonique. Le nouvel acide, isolé de son sel de baryum par l'acide sulfurique et évaporé en consistance sirupeuse, ne tarda pas à se concréter par le refroidissement en une masse vitreuse, insoluble dans l'alcool absolu, dans le chloroforme et dans la benzine. Cette masse était exempte de toute trace de brucine non altérée.

Le mode de purification qui a donné les meilleurs résultats, consiste dans la transformation du corps en sel double de platine. En effet, après une seule cristallisation dans l'acide chlorhydrique étendu le chloroplatinate se présente sous la forme de magnifiques lamelles jaune d'or, dont l'analyse, après dessiccation à 105° conduit à assigner au nouvel acide la composition  $C^{16}H^{20}Az^2O^4$ .

L'auteur se propose de continuer ces recherches. T. S.

**Recherches sur la brucine ; par M. W. A. SHENSTONE (2).**

L'auteur rappelle qu'il a étudié, antérieurement à M. Hanssen (3), l'action de l'acide chlorhydrique sur la brucine. Son travail, qui se trouve mentionné dans les comptes rendus des mémoires étrangers (4), a été présenté à la Société chimique de Londres au mois de février 1883 et semble établir que la brucine possède la constitution d'une diméthoxystyrychnine  $C^{21}H^{20}(OCH_3)^2Az^2O^2$ .

En présence de cette priorité manifeste l'auteur se réserve le droit de poursuivre ses recherches sur ce sujet. T. S.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2849.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2740.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2260.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 797.

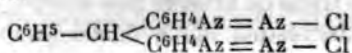
**Sur un nouveau mode de préparation du diamidodiphénylthane ; par M. G. MAZZARA (1).**

Le procédé recommandé par l'auteur consiste à faire réagir l'aldéhyde benzoïque avec l'aniline non en présence de zinc comme le fait Fischer, mais au moyen d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe pendant quelques heures 45 gr. d'aldéhyde benzoïque, 90 grammes d'aniline et 100 grammes d'acide chlorhydrique ; on étend d'eau, on filtre et on précipite par la soude. Le produit obtenu cristallise dans la liqueur en cristaux jaunes constitués par le diamidotriphénylméthane.

G.

**Action de l'acide nitreux et du diamidotriphénylméthane sur les phénols ; par M. G. MAZZARA (2).**

A une dissolution de 10 grammes de diamido-triphénylméthane et de 13 grammes d'acide chlorhydrique dans 100 grammes d'eau on ajoute 7 grammes de nitrite de potassium dissous dans 200 grammes d'eau. Il se forme un liquide jaune, qui est le dérivé diazoïque.



On verse la liqueur dans une dissolution de 7 gr. de phénol dans 5 gr. de potasse et 2 litres d'eau. On laisse pendant 24 heures. Il se forme un précipité rougeâtre qui se dissout après lavage dans la potasse ; la liqueur, d'une couleur brune, est précipitée par l'acide chlorhydrique.

En remplaçant le phénol par l'ocrésylol on obtient un produit analogue. Le thymol et l'acide salicylique fournissent des produits insolubles dans la potasse. L'auteur n'a pas pu établir nettement la nature des produits formés.

G.

(1) *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, t. 20, p. 100.

(2) *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, t. 20, p. 101.

Le Gérant : G. MASSON.



---

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.**

---

---

**EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.**

---

SÉANCE DU 13 NOVEMBRE 1885.

*Présidence de M. SCHÜTZENBERGER.*

M. le PRÉSIDENT donne lecture de la lettre par laquelle le conseil d'État refuse à la Société le changement de nom et les modifications à ses statuts qu'elle avait réclamés.

Sont nommés membres résidants MM. Émile SERRANT et E. DELAURIER.

Sont présentés pour devenir membres résidants : MM. CAUSSE, 3, impasse Nicole, par MM. OGIER et VILLIERS, et BOUVAUT, par MM. HANRIOT et COMBES.

M. MULLER envoie une note sur la chaleur de combustion de quelques amines.

MM. DUBOIS et PADÉ présentent la suite de leurs recherches sur l'analyse des substances grasses.

M. ATANASESCO décrit un sulfate basique de cadmium et un sulfate basique de zinc. Il présente des échantillons très bien cristallisés de ces sels.

M. GAUTIER rappelle que l'hydrolomie, qu'il a décrite, dans une précédente séance, comme une espèce minéralogique nouvelle, a été trouvée parmi les produits rencontrés à proximité du Vésuve. Elle avait été décrite sous le nom d'hydrolomite.

M. LOUGUININE a mesuré les chaleurs de formation ou de combustion de la paraldehyde ; il indique un procédé de préparation et décrit les principales propriétés du produit pur. Il étudie en ce moment la métaldéhyde. Il fait connaître ensuite, au point de vue thermique, la transformation de l'aldéhyde en acide acétique, et celle de l'aldol en paralol, et indique la chaleur de combustion de l'aldol pur.

MM. COLSON et Henri GAUTIER ont étudié l'action du perchlore de phosphore dans différentes conditions sur les xylènes. Si

l'on chauffe à 195° du paraxylène et du perchlorure de p on obtient le chlorure  $C^6H^4(CHCl^2)^2$ ; M. COLSON décrit ration, les propriétés, les constantes physiques de rure.

M. SCHUTZENBERGER a repris l'étude de l'action de la l'albumine; il donne des détails sur la manière dont tion a été conduite, et sur la séparation des produits blement. Il explique la formation d'un certain noml produits, notamment de l'acide aspartique. Il a renc ses nouvelles expériences une certaine proportion de p composés pyrroliques ou pyridiques, qu'il évalue à 2 environ.

M. GAUTIER rappelle qu'il a fait, à plusieurs reprises l'importance des composés pyridiques ou pyrroliques ment lors de la décomposition des albuminoïdes. Si l' ces substances par l'eau à une température de 180 obtient une proportion notable de ces composés pyr pyrroliques.

Il pense que la chaîne ou le noyau qui leur donne préexiste dans les matières albuminoïdes, et que le t tant réside non dans la quantité de ces corps, mais da tance de leur production.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### Mémoire sur les hydrates alcalins; par M. E. J. MA

Les vues relatives aux hydrates alcalins, vues sug toutes les études expérimentales faites sur ces cor l'origine de la chimie, et appuyées par toutes les cons théoriques déduites de ces études, sont formellement c par la Théorie générale, dont j'ai déjà donné tant de p cisives.

Des expériences nouvelles m'avaient depuis longtem que les hydrates alcalins ont une composition tout à fai aux lois de cette Théorie (je les avais publiées dans m de la Théorie, p. 247, et dans *Cosmos, les Mondes*, janv Mais récemment j'ai agrandi le champ de mes études et

le nombre des analyses. Deux méthodes nouvelles m'ont permis de donner à ces recherches une précision qu'elles n'avaient certainement jamais eue dans les mains des plus habiles chimistes, de qui les expériences ne sont d'ailleurs pas nombreuses.

L'importance du sujet me fait espérer toute l'attention des chimistes sur ma conclusion formelle :

Il n'existe pas d'hydrate de la forme  $C.(HO)^{1.000}$ , C représentant un corps quelconque, simple ou composé; si ce n'est par des exceptions accidentelles et très rares.

**1<sup>er</sup> Mémoire présenté à l'Académie, le 11 juin 1883,  
sur les hydrates de baryte.**

I. J'ai eu plusieurs fois à faire cette étude non seulement pour vérifier les indications de la Théorie générale, mais pour étudier l'application de la baryte à la fabrication du sucre. Les résultats que j'ai obtenus sont parfaitement conformes aux indications de la Théorie, ce qui conduit à des différences très notables avec les faits admis, et notamment avec ceux que vient de publier M. Lescœur (*Comptes rendus*, XCVI, 1578).

L'hydrate, obtenu par cristallisation dans l'eau, a été l'objet de beaucoup d'études; Filhol et d'autres ont indiqué 8HO; plusieurs chimistes, parmi lesquels M. Lescœur, donnent 9HO. En bonne logique, on doit prendre la moyenne 8,5 HO. M. X. a donné, vers la fin de 1879, une indication catégorique, 8,5 (1).

La Théorie générale donne, à poids égaux, 8,5

On a  $BaO = 76,5$ ;  $8,5 HO = 76,5$ .

L'expérience donne très exactement ce nombre en opérant par la méthode suivante, méthode nouvelle, dont je crois l'emploi très sûr et d'une grande généralité. On fait sécher l'hydrate au moyen de l'hydrate inférieur (j'entends un hydrate moins riche en eau). Ainsi, après avoir obtenu les cristaux dans une solution aqueuse, vers  $+ 15^\circ$ , on les place de suite (après égouttage à la trompe ou sur une plaque poreuse, etc.) sur une plaque de biscuit, sous une cloche aussi petite que possible, au-dessus d'un vase large contenant de l'hydrate fondu au rouge sombre  $(BaO)(HO)^{1,214}$ , dont je vais parler. En deux ou trois jours, le premier hydrate est parfaitement sec et bon pour l'analyse.

(1) Je cite de mémoire ne pouvant retrouver la note contenant le nom et la date précise.

J'ai trouvé cet hydrate absolument formé à poids égaux

|               |              |
|---------------|--------------|
| BaO . . . . . | 50.00        |
| HO . . . . .  | 50.00        |
|               | <hr/> 100.00 |

Il faut, pour s'en assurer, doser BaO, soit par l'analyse rigoureuse, soit par la chaleur, en tenant compte, dans ce second cas, de la véritable composition de l'hydrate fondu.

Par l'acide sulfurique, on trouve :

| Hydrate | BaO.SO <sup>3</sup> | BaO. en centièmes. |
|---------|---------------------|--------------------|
| 1.045   | 0.797               | 50.08              |
| 3.414   | 2.606               | 50.03              |
| 2.635   | 2.004               | 49.94              |
|         |                     | <hr/> 150.05       |

Moyenne 50.

Par la chaleur, on obtient des résultats dont l'interprétation nécessite l'analyse de l'hydrate fondu. On admet que ce sel est BaO.HO, non pas d'après une analyse rigoureuse, mais d'après un véritable préjugé sur l'existence d'un hydrate à tous les corps, même de la nature la plus différente.

*Acides.* — Tous doivent offrir l'hydrate A.HO.

*Bases (oxydes).* — Tous doivent offrir le même hydrate.

*Sels.* — Tous doivent aussi présenter S.HO.

A, B, S étant, bien entendu, l'acide anhydre, la base anhydre, le sel anhydre, etc., etc., etc.

Ce principe (?), si manifestement absurde, *à priori*, n'est appuyé par aucune expérience rigoureuse. Il n'existe, pour cela, aucune recherche vraiment spéciale; et je n'exagère point en disant que sa formule est, comme une foule d'autres, l'objet d'un tout à fait aveugle.

L'expérience, très sûre avec la baryte, le dément de la manière la plus évidente.

Après avoir fondu, au rouge presque sombre, l'hydrate (8,5 HO), qui éprouve une première fusion aqueuse, puis se recongele, on trouve, par l'acide sulfurique,

| Hydrate | BaO.SO <sup>3</sup> | BaO en centièmes.  |
|---------|---------------------|--------------------|
| 1.477   | 1.868               | 87.49              |
| 0.929   | 1.236               | 87.56              |
| 2.368   | 3.152               | 87.41              |
|         |                     | <hr/> 146          |
|         |                     | Moyenne. . . 87.49 |

Ainsi l'hydrate fondu au rouge est bien

$$(\text{BaO})^9(\text{HO})\frac{76.5}{7} = \text{BaO}(\text{HO})^{1.214} \text{ ou } (\text{BaO})^{1000}(\text{HO})^{1214}.$$

|                        |        |       |
|------------------------|--------|-------|
| contenant BaO. . . . . | 87.50  | 7     |
| HO. . . . .            | 12.50  | 1     |
|                        | <hr/>  | <hr/> |
|                        | 100.00 | 8     |

On peut encore présenter sa formule avec l'expression

$$n = \frac{76.5}{9} \times \frac{1}{7} = 1.214 \text{ d'où } \text{BaO}(\text{HO})^{1.214}.$$

En raison de cette composition, l'hydrate normal donne, par fusion au rouge sombre, des résultats dont l'interprétation peut être faite avec exactitude.

Voici les principaux, d'un grand nombre d'expériences concordantes :

| Hydrate normal. | Hydrate au rouge. | BaO en centièmes dans l'hydrate normal (1). |
|-----------------|-------------------|---------------------------------------------|
| 3.299           | 1.896             | 49.66                                       |
| 1.312           | 0.748             | 49.89                                       |
| 4.541           | 2.598             | 50.06                                       |
| 2.044           | 1.160             | 50.02                                       |
| 6.392           | 3.659             | 50.09                                       |
|                 |                   | <hr/>                                       |
|                 |                   | 249.72                                      |
|                 | Moyenne . . .     | 49.944                                      |

Ces résultats s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer avec les indications théoriques. Il me reste maintenant à parler de l'hydrate intermédiaire entre

$$(\text{BaO})^9(\text{HO})^{76.5} . . . . \text{BaO}(\text{HO})^{1.5}$$

$$\text{et } (\text{BaO})^9(\text{HO})\frac{76.5}{7} . . . . \text{BaO}(\text{HO})^{1.214}.$$

$$\text{c'est-à-dire } (\text{BaO})^9(\text{HO})\frac{76.5}{3} . . . . \text{BaO}(\text{HO})^{2.83}$$

Quelques chimistes paraissent croire à l'existence d'un hydrate  $(\text{HO})^{2.000}$ .

La Théorie générale ne permet pas de l'admettre ; on ne peut avoir que l'hydrate 2.83 HO, dont je viens de donner la formule, ou l'hydrate de second ordre

$$2\left[(\text{BaO})^9(\text{HO})\frac{76.5}{7}\right] \text{ uni avec } 1 (\text{BaO})^9(\text{HO})\frac{76.5}{3}$$

ce qui donne

$$(\text{BaO})^9(\text{HO})\frac{2 \times 76.5}{7} + \frac{76.5}{7} \text{ ou } \text{BaO}(\text{HO})^{1.753}.$$

Les auteurs des analyses ont obtenu des résultats entre les deux nombres, parce qu'aucun d'eux ne s'est servi d'un bon moyen de dessiccation.

En appliquant la méthode générale dont j'ai parlé tout à l'heure, c'est-à-dire en plaçant l'hydrate 8,5 HO sous une cloche à dix fois son poids d'hydrate fondu au rouge et pulvérisé, on obtient la réduction du premier à un poids constant. Cette opération est prompte si on chauffe l'hydrate normal dans l'acide. On obtient ainsi un hydrate dont la forme semble conserver la même en devenant opaque, et dont l'analyse se rapproche, à peu près, de celle pour les précédents, des nombres théoriques 1 et 2.2. Dans le cas actuel ; qu'on fasse l'analyse par la chaleur ou par l'acide sulfurique (1).

**2<sup>e</sup> Mémoire présenté à l'Académie, le 21 janvier 1845  
sur les hydrates de strontiane.**

La Théorie générale vient de me conduire à une nouvelle de la grande vérité dont j'ai tant de fois repris les termes.

L'hydrate de strontiane est facile à obtenir en beaux cristaux ; on le trouve pur dans le commerce ; il est d'ailleurs très aisément séparable, soit avec SrO provenant de la calcination de l'azote avec celle du carbonate. Cet hydrate peut être amené à un état défini par la méthode indiquée dans ma note relative aux hydrates de baryte, c'est-à-dire en le plaçant simplement sous un verre à côté d'une masse beaucoup plus forte de l'hydrate normal ; celui-ci prend la vapeur abandonnée à la même température par l'hydrate le plus humide et amène ce dernier au même état de sécheresse parfaite pour cette température. Cette opération est évidemment simple et la seule exacte.

Les cristaux desséchés dans ces conditions ne mouillent le papier ; on peut les pulvériser dans un air sec sans enlever le poids ; ils sont préparés pour une analyse correcte. Les nombres fournis par cette analyse sont-ils très rigoureusement conformes à la Théorie générale, comme on va le voir.

(1) Ici j'avais ajouté des considérations qui trouveront leur place dans le présent mémoire.

4.821 calcinés au blanc perdent 2.763 d'eau soit 9.583 p. 0/0.

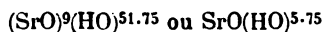
3.915 — — 2.449 — 9.606 —

7.211 — — 4.506 — 9.578 —

Moyenne. . . . 9.589

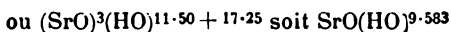
Calcul de la Théorie générale. . . . 9.583

Cet hydrate n'est pas formé à *poids égaux* de SrO et HO; il n'est pas



formule qui représente l'hydrate *normal*, encore inconnu.

Mais c'est le premier hydrate de second ordre à *excès d'eau*, c'est-à-dire le composé de SrO et HO dans le rapport de 5 à 3.



Filhol a donné 9HO (1); Berzélius admettait 10HO (2).

Le résultat de Filhol est même un peu inférieur à 9, en le rectifiant d'après l'équivalent  $\text{Sr} = 43,75$ ; il se réduit à 8,865.

Même en prenant 9, la différence de ce chiffre avec celui de Berzélius prouve à la fois combien ces études sont délicates et combien il est difficile d'obtenir un état défini par les procédés ordinaires.

Mais il existe un hydrate facile à obtenir avec une composition très régulière, c'est celui qu'on croyait connaître depuis longtemps et auquel on attribuait la formule générale  $\text{SrO} \cdot 11\text{HO}$ . On l'obtient en exposant celui dont nous venons de parler à la température du rouge sombre. Ce chauffage peut être effectué sans le fondre en aucun point, et on peut le peser, avant de le soumettre à une température un peu plus haute, où on détermine sa fusion complète, pour le peser de nouveau. Le poids ne varie pas, dans les deux pesées, de plus de 2 ou 3 milligrammes. L'expérience est des plus nettes et des plus décisives; elle donne les résultats suivants :

6<sup>gr</sup>,681 fondus ont perdu, par calcination, 0,833 d'eau ou 0,819 équiv.

8 ,508 — — 1,048 — 0,808 —

4 ,287 — — 0,537 — 0,823 —

8 ,092 — — 1,009 — 0,819 —

10 ,121 — — 1,260 — 0,818 —

(1) *Journal de pharmacie* (3), VII, 271.

(2) *Traité de Chimie*, II, 340.

Le calcul théorique donne  $(\text{SrO})^9(\text{HO})^{\frac{31.75}{7}} = \text{SrO}(\text{HO})^4$

Il est facile d'expliquer une autre formule qui a été encore pour l'hydrate *ordinaire*. On a attribué à cet hydrate la formule  $\text{SrO}(\text{HO})^{12}$ . Ce ne peut être qu'un mélange

$$\text{SrO}(\text{HO})^{5.75} + \text{SrO}(\text{HO})^{5.75} \times 3$$

dont la somme

$$(\text{SrO})^2(\text{HO})^{23} \text{ ou } \text{SrO}(\text{HO})^{11.5}$$

est assez rapprochée de  $(\text{HO})^{12}$  pour ne laisser aucun la raison de la différence.

Dans ce second mémoire, j'avais encore ajouté des renseignements qui trouvent mieux leur place et sont dans le troisième.

**3<sup>e</sup> Mémoire présenté à l'Académie, le 20 octobre  
sur les hydrates de potasse et de soude.**

D'après la Théorie générale, on ne peut trouver dans normal, pour chacun de ces alcalis, un même nombre lents d'eau.

Ce nombre est  $\frac{47}{9} = 5,222...$  pour un équivalent de potasse.

Il est  $\frac{31}{9} = 3,444...$  pour un équivalent de soude.

Les autres hydrates doivent avoir des formules d ces nombres, suivant les lois de la Théorie.

J'ai fait une étude très attentive de tous ces hydrates; les résultats vérifient de la manière la plus complète les lois de la Théorie.

Pour la potasse, dont je vais d'abord étudier les hydrates, je puis signaler l'hydrate normal, dont j'ai l'honneur de vous présenter un bel échantillon à l'Académie. Cet hydrate peut être obtenu vivement; voici pourquoi :

L'hydrate a été préparé en 1796 par le chimiste russe ce chimiste, à qui l'on doit le procédé de décoloration par le chlore, a obtenu le premier la potasse hydratée en cristaux (1); ces cristaux très exactement; ce sont des « octaèdres en effet, les groupes rappellent ceux du silicium.

Quant à leur analyse, Lowitz n'a pas cru, sans doute, la faire exactement. Il donne un seul résultat numé-

(1) *Annales de Chimie*, t. XXII, p. 26.



Les cristaux renferment 0,43 d'eau de cristallisation, ce qui revenait, aux yeux des chimistes de l'époque, à eau d'hydratation. Mais ce renseignement est inexact, en ce sens que le résultat obtenu par fusion des cristaux et chauffage au rouge ne fait pas connaître l'eau totale, comme le croyait Lowitz. A cette époque, on croyait, et on a cru longtemps, que la potasse fondue au rouge avait perdu toute son eau et demeurait anhydre, KO. C'était une erreur; aussi Lowitz, comme s'il en avait le soupçon, n'a pas dit un mot de plus et n'a pas cherché, le moins du monde, à donner la formule du composé magnifique dont il faisait la découverte.

Pourtant son habileté n'était pas ordinaire, car il a su distinguer un autre hydrate formé par la même dissolution très concentrée, quand, au lieu de la faire lentement revenir à la température ordinaire, on détermine sa cristallisation à chaud. Lowitz a obtenu dans cette condition *des lames extraordinairement grandes, minces, tétragones rectangulaires*, et il a su bien établir que ces lames n'ont pas la composition des octaèdres. Il en donne la preuve, non par l'analyse, ni même en indiquant la perte par calcination, dont il ne parle pas, mais en faisant observer que ces lames, en se dissolvant dans l'eau, *produisent une chaleur assez considérable*, par opposition aux octaèdres, qui abaissent la température à près de 0° (p. 298).

Le seul renseignement ajouté par Lowitz est celui-ci : « Les cristaux de l'une ou l'autre forme donnent, en les faisant fondre à l'incandescence, dans un creuset bien propre, une pierre à cautère d'une blancheur de neige, extrêmement caustique et déliquescente. »

Van Mons, qui a rendu compte des observations de Lowitz, ajoute avoir obtenu les cristaux avec la potasse du commerce « jusqu'aux dernières portions ».

Il est regrettable que l'analyse des cristaux n'ait été entreprise ni par l'un, ni par l'autre de ces chimistes, avec des procédés plus sûrs.

Mais ce que n'ont fait ni Lowitz, ni son interprète Van Mons, un autre chimiste, Ph. Walter l'a exécuté quarante ans plus tard (1836).

Walter avait connaissance du travail de Lowitz (1). Il a fait cristalliser une solution de potasse concentrée; les cristaux pro-

(1) *Ann. de Poggendorff*, t. XXXIX, p. 192.

duits à froid se sont présentés sous la forme indiquée par la théorie russe; ils ont offert de grandes dimensions, et l'auteur a opéré sur 1 et demi ou 2 kilogrammes de potasse.

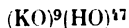
L'analyse a été faite, par le seul moyen qui fasse immédiatement et exactement connaître la quantité réelle d'oxyde de potassium anhydre. Les cristaux, séchés dans un air privé d'humidité par l'acide sulfurique, et pesés le plus rapidement possible, ont été dissous dans l'eau et convertis en chlorure par l'acide hydrique étendu. Le chlorure a été séché dans un vase étanche, puis chauffé jusqu'au rouge sombre. Les résultats de deux échantillons différents ont été d'une concordance grande pour permettre à Walter de donner les nombres comme les représentant toutes deux.

4<sup>gr</sup>,065 de potasse hydratée, en cristaux, ont donné 4,028 de chlorure de potassium, correspondant à 2<sup>gr</sup>,028 de potasse anhydre KO; d'où il résulte, pour l'eau, un poids de 2,037.

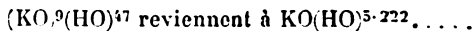
C'est-à-dire un poids égal à celui de la potasse anhydre.

Un tel accord avec la Théorie générale, dans des expériences faites en 1836, vingt-huit années avant la publication de la Théorie, frappera tout le monde.

Walter, imbu des idées qui régnaient à son époque, ne put pas reconnaître malheureusement encore, bien loin de s'en tenir à la simple suite de résultats d'analyses faites très soigneusement et d'en tirer la conséquence naturelle, c'est-à-dire la formule



qui pouvait lui révéler une des bases de la Théorie générale, tout en lui inspirant la pensée de faire pour la soude l'équivalent de ce qu'il venait de trouver pour la potasse une composition si simple et si imprévue; Walter, trop convaincu de la nécessité de la simplicité, et de la très simple entre l'équivalent de la potasse et les équivalents d'eau contenus dans l'hydrate, ne soupçonna même pas l'existence de la vraie, dont nous venons d'écrire les deux termes, en nombres entiers d'équivalents; il ne vit qu'un rapport, celui de l'équivalent à un équivalent de KO.



Walter n'hésita pas. La fraction 0,222... lui parut inadmissible, et en raison des chances d'erreur presque inévitables, de la chance d'erreur à peu près unique dans les expériences de ce genre, d'une absorption d'eau pendant la pesée de l'hydrate.

on se crut fondé sans réserve à déclarer la potasse hydratée formée d'un équivalent de potasse et cinq équivalents d'eau.

Pourtant, la comparaison des nombres de son analyse avec ceux de la formule qu'il *simplifiait*, contre les plus sérieuses raisons expérimentales, pour se soumettre à une règle qu'on pouvait encore tenir au rang des hypothèses, n'est pas favorable à cette règle. Un coup d'œil sur le tableau suivant montre le désaccord :

|             | Analyse Walter. | Calcul p. 5 équiv. | Calcul p. 5,222... |
|-------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| KO. . . . . | 49.90           | 51.09              | 50.00              |
| HO. . . . . | 50.10           | 48.91              | 50.00              |
|             | <hr/> 100.00    | <hr/> 100.00       | <hr/> 100.00       |

L'Académie voit aisément combien le calcul hypothétique et classique de Walter est en désaccord avec l'expérience. La différence pour la potasse anhydre KO n'est pas moindre de  $\frac{1}{42}$ , c'est-à-dire d' $\frac{1}{42}$ ; et, bien entendu, la différence est la même pour l'eau. Cette différence, tout à fait inadmissible après des analyses très correctes et très sûres, Walter l'explique, comme on vient de le voir, par la difficulté de peser les cristaux sans absorption de l'humidité atmosphérique; mais le petit excès d'eau trouvé dans ses analyses représente cette absorption dans ses justes limites :  $\frac{1}{500}$  ou  $\frac{2}{1000}$ ; c'est évidemment ce que l'hydrate a pu prendre, puisque les deux analyses ont été très concordantes. L'excès que Walter admet, arbitrairement, s'élève à  $\frac{24}{1000}$ ; il est certainement trop fort. On ne saurait le comprendre de la part d'un chimiste qui observait avec assez de précision pour donner, comme nous le verrons tout à l'heure, des détails cristallographiques exacts.

J'ai repris cette étude avec toute l'attention que l'Académie peut imaginer; grâce à deux précautions bien faciles à mettre en usage, il m'a été possible de préparer des cristaux secs, d'abord, et de prendre ensuite très exactement leur poids.

La dessiccation vraie et complète pour la température à laquelle un hydrate peut se maintenir a été obtenue par la méthode que j'ai rappelée tout à l'heure.

Et quant au poids exact de l'hydrate, on l'obtient en logeant les cristaux destinés à chaque analyse dans un petit flacon à l'émeri, qu'on tient ensuite ouvert pendant un ou deux jours sous

la cloche de dessiccation. La fermeture très rapide ne présente pas d'absorption vraiment inquiétante.

Enfin, pour évaluer la contenance réelle en potasse j'ai fait usage de la méthode alcalimétrique ordinaire, la neutralisation par un acide sulfurique titré en sulfate de baryte (80 g de  $\text{SO}_3$  dans 1,000 centimètres cubes).

Par cette méthode, nous avons trouvé

|                       |       |                   |
|-----------------------|-------|-------------------|
| Pour 1 équivalent KO. | 5.224 | équivalents d'eau |
| —                     | —     | 5.226             |
| —                     | —     | 5.222             |
| —                     | —     | 5.223             |

Moyenne. . . . 5.22375

Le calcul, nous l'avons dit exige. 5.22222....

Les cristaux sont bien ceux obtenus à froid par Lowitz, octaèdres ou rhomboèdres (Walter n'a pas de cristaux et semble avoir voulu dire octaèdres rhomboïdaux). Ils se dissolvent dans l'eau en abaissant beaucoup la température. Ils possèdent le caractère de l'efflorescence lente dans le vide.

La quantité d'eau est rigoureusement égale, dans ces cristaux, à celle de la potasse anhydre KO.

Aussi beaucoup de chimistes ont-ils remarqué dans les cristaux courants que la potasse du commerce renferme souvent plus d'eau de son poids d'eau.

Walter n'a pas préparé les autres cristaux signalés par Lowitz, ceux qui se produisent dans la liqueur chaude.

Il est facile de les obtenir; il suffit de verser la liqueur très concentrée sortant du bain d'eau bouillante, brutalement, dans une capsule en porcelaine; immédiatement une cristalline se forme sur la paroi froide et devient la base d'une lente cristallisation toute en lames très minces rectangulaires entrecroisées, dont l'ensemble rappelle le chlorate de potasse et le décilène (naphtaline).

Ces cristaux, comme l'affirmait Lowitz, dégagent de la chaleur avec l'eau. J'ai trouvé que 32<sup>gr</sup>,51 mêlés avec 20 centimètres cubes d'eau font monter le thermomètre de +17° à 45°. Ce dégagement de chaleur prouve une composition différente de celle des octaèdres. En effet les cristaux séchés où l'on place à l'analyse une certaine quantité de potasse fondue au rouge sont à l'analyse les résultats suivants :

**Pour un équivalent KO, 3,15 équivalents d'eau.**

3,16 — —

3,14 — —

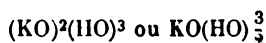
**3,15 moyenne.**

La Théorie générale indique 3,133 pour le composé de second ordre, c'est-à-dire provenant de l'union, à *poids égaux*, des deux hydrates consécutifs de premier ordre, le normal dans lequel on a 5.222.... équivalents et le suivant dans lequel on a seulement le tiers de ce nombre; en d'autres termes de l'hydrate où le poids de l'eau est égal à celui de la potasse ou  $\frac{1}{2}$  et de l'hydrate où le poids de l'eau est le tiers du poids de la potasse ou  $\frac{1}{3}$  du total.

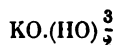
La combinaison des deux hydrates donne, pour les rapports des poids, 5 parties de potasse anhydre KO et 3 parties d'eau.

Le nombre des équivalents d'eau est obtenu en multipliant le rapport 5,2222.... présenté dans l'hydrate normal, par le rapport  $\frac{3}{4}$  ce qui donne 3.1333... équivalents d'eau.

Les cristaux  $\text{KO}(\text{HO})^{5,222}\dots$  ont été exposés à la dessiccation dans le vide sec par Walter; et ce chimiste les considérait comme réduits ainsi à



**mais, il faut bien le dire, il obtenait ce nombre par des corrections qu'on ne peut admettre : l'analyse lui donnait**



|                    |               |                            |               |
|--------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| KO. .              | 78.60         | tandis que le calcul exige | 77.71         |
| et par diff. HO. . | 21.40         | —                          | 22.29         |
|                    | <u>100.00</u> |                            | <u>100.00</u> |

Entre l'analyse et le calcul de la potasse KO la différence est.

$$\frac{78.60 - 77.71}{7771} = \frac{89}{7771} = \frac{1}{87.3};$$

**et elle est trop forte, surtout si l'on considère que la seule garantie d'un état régulier de l'hydrate a été la constance du poids, constance très difficile à observer et qui l'est de plus en plus, en proportion de la richesse de l'hydrate en potasse anhydre.**

D'ailleurs Walter a cru résoudre le problème dont il s'agit en admettant, pour l'hydrate séché dans le vide, une formule très simple dont la nécessité paraissait démontrée (10).

Pourtant cette simplicité correspond à une perte d'eau, tout au moins inexplicable, Walter admettant pour les cristaux de  $\text{KO}(\text{HO})^5$ ; doublons cette formule pour la comparer à la formule admet, plus ou moins correctement, à l'hydrate séché dans le vide, et nous avons :

|                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Hydrate primitif . . . . .      | $(\text{KO})^2(\text{HO})^{10}$ |
| Hydrate séché dans le vide. . . | $(\text{KO})^2(\text{HO})^3$    |
| Perte d'eau. . . . .            | $(\text{HO})^7$                 |

et rien ne peut faire comprendre une telle perte, sans raison.

Ce n'est pas au surplus la véritable perte expérimentale de ses analyses. A 50.1 p. 100 d'eau, l'hydrate primitif

$$(\text{KO})^2(\text{HO})^{10-485}$$

la dessiccation dans le vide donne

$$(\text{KO})^2(\text{HO})^{2-844}$$

et la perte expérimentale est de

$$(\text{HO})^{7-642}$$

Il serait vraiment inutile d'insister.

J'ai soumis des cristaux d'hydrate normal à l'influence de la potasse fondue, comme corps absorbant.

On arrive, dans ces conditions, à  $+22^\circ$  ou  $23$ , à une réaction un peu moins grande que par l'acide sulfurique; nous avons obtenu seulement

|                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| de 3.412 cristaux | 2.276 hydrate séché. |
| et de 4.325 —     | 2.886 —              |

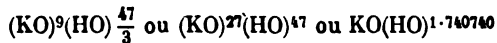
Ces pertes sont presque rigoureusement de  $\frac{1}{3}$

$$3.412 \times \frac{2}{3} = 2.2746$$

$$4.325 \times \frac{2}{3} = 2.8834$$

le léger excès du poids d'hydrate desséché n'a rien qui surprenne.

L'hydrate ainsi obtenu est le deuxième du premier ordre; il correspond à



Expérience

et contient

|         |     |       |       |                   |
|---------|-----|-------|-------|-------------------|
| KO. . . | 75  |       |       |                   |
| HO. . . | 25  | 24.98 | 25.07 | Moyenne. . 25.025 |
|         | 100 |       |       |                   |

En séchant dans le vide sulfurique on va plus loin : c'est ce qui est arrivé à Walter.

Nous avons obtenu en 8 jours 8,03 de HO

Il faut pour l'hydrate de second ordre 8,125.

On s'explique aisément ce résultat; la différence des tensions de la vapeur d'eau entre deux hydrates de potasse n'est pas la même qu'entre l'hydrate le plus aqueux et l'acide sulfurique concentré.

Les deux hydrates cristallisés qui précèdent chauffés au creuset en argent, fondent, laissent dégager de l'eau, avec bouillonnement d'abord, puis avec entraînement d'une partie de l'hydrate restant. Il n'y a pas de solidification par déshydratation complète et par conséquent pas de fusion ignée proprement dite.

Il s'agissait maintenant d'établir la composition vraie de cette potasse fondue.

Depuis Berzélius ou, même, depuis H. Davy, tout le monde parle de cette composition comme d'une vérité parfaitement connue. Pas un chimiste ne doute de la formule KO.HO qui paraît démontrée non seulement par des analyses directes d'un homme aussi habile que Berzélius, mais encore par la considération de plusieurs actions chimiques d'où l'on a cru pouvoir déduire avec certitude une vérification indirecte.

Nous reviendrons plus loin sur ces actions; mais voyons d'abord ce que peut donner l'analyse directe.

Il semble d'abord très difficile de résoudre cette question. Lorsqu'on fait fondre l'hydrate très pur et lorsqu'on examine le produit de son chauffage après une fusion plus ou moins prolongée, au rouge plus ou moins vif, on reconnaît, par l'analyse, comme on le sait depuis longtemps, une grande résistance de l'eau à se séparer de l'oxyde de potassium; on reconnaît aussi,

comme on doit s'y attendre, une diminution de cet avec l'élévation de la température.

Mais malgré la variation de composition, la diminution en plus grande de l'eau d'hydratation, qui en doit être la conséquence, il est admis très généralement que la masse fondue au rouge est exactement devenue KO.H

L'analyse attentive et plusieurs fois répétée de la masse fondue ne tarde pas à montrer combien cette pensée est fautive ; le titrage de cette potasse chauffée seulement au rouge, à la température relativement la plus basse, la cessation du bouillonnement prouve la conservation d'une quantité d'eau très supérieure à un équivalent. Cette quantité en s'affaiblissant à mesure de l'augmentation de la température cesse de dépasser l'équivalent, d'une fraction considérable. Toutes les températures auxquelles résiste l'argent ne suffisent pas. Il faut chauffer aux températures qui nécessitent la platine pour faire descendre le pour cent à 16,07. On obtient l'équivalent juste, mais on obtient ce nombre par hasard d'une manière précise et pour un hydrate à l'égard duquel on n'a pas la moindre garantie de constitution régulière.

On trouve successivement, dans le creuset en argent

|            |            |                  |
|------------|------------|------------------|
| Pour 1 KO. | 1.549      | Équivalent de HC |
|            | puis 1.398 |                  |
|            | 1.332      |                  |
|            | 1.325      |                  |
|            | 1.299      |                  |

pour les produits obtenus à des températures de 160 à 200°, hautes, ou même seulement plus ou moins prolongées.

Ces nombres sont loin de la formule de Berzelius, malgré l'autorité d'un tel nom, malgré la force des considérations bien connues des chimistes (et que je ne puis au moment passer sous silence) il faut bien se rendre compte et reconnaître une erreur devenue indéniable, après avoir vu qu'on ne peut plus attentivement multiplier.

Ces études, je suis parvenu à leur donner le caractère de précision dont elles manquaient jusqu'à présent : j'ai pu obtenir des cristaux des potasses fondues au rouge, sombre ou foncé, et analyser des hydrates bien définis.

Pour obtenir un hydrate cristallisé, nous avons



Une masse un peu grande de potasse pure, 450 à 500 grammes, par exemple, et nous avons fait refroidir cette masse avec la précaution, nécessaire, d'une grande lenteur. On opère alors comme pour une cristallisation de soufre : les apparences sont à peu près les mêmes; croûte cristalline très adhérente au creuset, prismes aiguillés, transparents, lorsqu'on ne dépasse pas le rouge sombre; des prismes plus fins, de véritables aiguilles lorsqu'on a porté l'hydrate au rouge vif, bien visible en plein jour; ces aiguilles paraissent un peu jaunes en raison de leur température (à la manière de l'iode de mercure et d'une boule de corps). Quand la partie fluide est égouttée on pèse le creuset avec son couvercle de façon à prendre le poids au moment du refroidissement à peine complet, moment où les cristaux ne peuvent encore absorber d'eau (1). On fait dissoudre tout le contenu dans une assez grande quantité d'eau pure; on mesure le volume de cette solution et on titre des fractions connues au moyen de l'acide sulfurique. On trouve ainsi :

1° Dans les cristaux formés au rouge sombre

Pour 1 KO 1.743 HO.

2° Dans les cristaux formés au rouge encore visible

|            |       |                   |   |
|------------|-------|-------------------|---|
| [Pour 1 KO | 1.208 | équivalent d'eau. |   |
|            | 1.204 | —                 | — |
|            | 1.209 | —                 | — |
|            | 1.206 | —                 | — |
|            | 1.208 | —                 | — |

Moyenne. . . 1.207

Le premier hydrate, les cristaux formés au rouge sombre, est identique à celui qu'on obtient dans le vide en présence de la potasse fondue  $(\text{KO})^9(\text{HO})^{\frac{47}{3}}$ .

Le second, les cristaux formés au rouge vif, est le deuxième de second ordre, c'est-à-dire le produit de la combinaison des deux hydrates du premier ordre, à excès de potasse, ou après le normal.

$(\text{KO})^9 \times 3 (\text{HO})^{47}$  dans lequel l'eau est le quart du poids total

(1) Ou bien on réchauffe un peu le creuset, on fait couler les cristaux fondus dans un petit creuset ou une nacelle en platine qu'on enferme, brûlant dans le flacon de pesée.

et  $(\text{KO})^{9 \times 7} (\text{HO})^{47}$  dans lequel l'eau est le huitième

On a  $5,2222... \times \frac{3}{13} = 1.205$  équivalent.

Il faut mentionner ici une expérience de H. Davy, a certainement contribué à l'erreur devenue si générale presque incroyable en la formule  $\text{KO.HO}$ .

Le chimiste anglais dit (*Annales de chimie*, LXXX la page 61) que la potasse tenue pendant quelque temps (il écrit ces mots) à une chaleur rouge contient 16 à 17 poids d'eau « en prenant pour étalon l'alcali résultant de la combustion du potassium ».

On a cru pouvoir admettre, avec H. Davy, que l'exactement  $\text{KO}$ ; mais on ne peut s'y tromper aujourd'hui que ce chimiste célèbre donne sur la production de l'eau. On a de détails pour prouver l'erreur de cette supposition de ces détails que 39 de potassium ont absorbé, pour l'étalon 11<sup>re</sup>,945 d'oxygène ou 1 et  $\frac{1}{3}$  équivalents. Dans ce mélange, évident, de protoxyde et d'un oxyde sur 16 ou 17 centièmes d'eau correspondent pour l'hydrate  $\frac{3}{10}$  équivalents d'eau, c'est-à-dire à un nombre de très inférieur à celui qui vient d'être cité.

Enfin j'ai soumis l'hydrate à la chaleur blanche dans un creuset en platine; le métal est attaqué, malgré toutes les précautions; mais en déduisant du poids de l'hydrate, tel qu'il est dans le creuset, la petite quantité d'oxyde de platine qui se trouve par le filtre, ou par simple dépôt, avec lavage à l'eau et décantations, on trouve

|           |       |                   |
|-----------|-------|-------------------|
| Pour 1 KO | 0,801 | équivalent d'eau. |
|           | 0,799 | —                 |
|           | 0,748 | —                 |

Moyenne. . . 0,783

Le calcul indique 0,746 pour le deuxième hydrate correspondant à l'excès de potasse (ou de troisième rang, avec l'eau)

$$5,2222... \times \frac{1}{7} = 0,746 \text{ équivalent d'eau.}$$

On conçoit aisément, d'après ce qui précède, que les potasses fondues peuvent varier de composition;

sont préparées dans le creuset en argent contiennent de 1 et  $\frac{1}{2}$  à 1 et  $\frac{1}{5}$  équivalents d'eau. Dans le creuset en platine on arrive à  $\frac{3}{4}$  d'équivalent ou 0,746.

Inutile de faire observer que la chaleur la plus forte dans le creuset en argent donne parfois un *mélange* voisin de 1,000 équivalent.

En résumé, la potasse KO forme plusieurs hydrates, tous cristallisables, des *espèces* définies, ce qui ne peut rester douteux que pour le dernier.

Ces hydrates, comme tous les composés de la chimie entière, minérale ou dite organique (excepté seulement les composés binaires de deux corps simples, et encore) ont une composition rigoureusement conforme aux formules de la Théorie générale.

Aucun de ces hydrates ne possède la composition KO.HO admise sans preuves.

#### Hydrates d'oxyde de sodium.

Nous allons trouver des faits tout semblables pour les hydrates de soude.

Deux hydrates cristallisables ont été obtenus pour cet oxyde : le premier facile à obtenir, par le refroidissement lent d'une solution concentrée (à 41° densimétriques, ou 42 suivant la température — densités 1410 ou 1420). Schœne qui a fait une étude de cet hydrate (1) a fait dessécher les cristaux sur une plaque poreuse et en a tenté l'analyse ; je dis *tenté* parce que ce chimiste annonce avoir trouvé pour cet hydrate la même composition que Walter pour l'hydrate de potasse obtenu dans les mêmes conditions (l'hydrate normal). On aurait NaO(HO)<sup>5</sup>.

De la soude très pure a été préparée au moyen du sulfate, bien purifié lui-même, et de baryte cristallisée plusieurs fois, en laissant un très léger excès de sulfate. La dissolution filtrée, évaporée, d'abord dans le vide, puis à l'air, mais sur un feu assez vif pour la faire bouillir le plus promptement possible, forme peu à peu le dépôt complet de son sulfate avec une quantité de carbonate plus ou moins grande. Le liquide très limpide, ne contient plus que de l'hydrate de soude à bien peu de chose près pur.

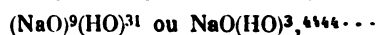
(1) *Zeitschrift für Chemie*, série nouvelle III, 1<sup>re</sup>3.

Cet hydrate se dépose en partie par le refroidissement on remet un peu d'eau; les cristaux sont en lées, très transparentes individuellement, mais masses demi-transparentes par leur superposition et ture contournée; ils rappellent le carbonate de chspathique. On les fait sécher, toujours par la méthode moins aqueux, après égouttage sur une lame peu de temps, ils sont prêts pour l'analyse. On trouve

|             |                          |   |   |
|-------------|--------------------------|---|---|
| Pour 1 NaO. | 3.446 équivalents d'eau. |   |   |
|             | 3.444                    | — | — |
|             | 3.447                    | — | — |
|             | <u>3.445</u>             | — | — |

Moyenne. . . . 3.4455 équivalents d'eau

La Théorie donne pour l'hydrate normal, ou à po



Il est donc impossible d'admettre l'assertion de différence de 3,445 équivalents à 5,000 ne peut être aux difficultés spéciales de ces expériences; elle est une erreur grave, la croyance en une similitude de propriétés et NaO tout à fait chimérique; elle est due, en incertitude complète du moment vrai de la dessiccation.

On trouve une confirmation bien évidente de  $(\text{NaO})^9(\text{HO})^{31}$  en desséchant les mêmes cristaux à la température de 100° dans un courant d'air sec et bien pur. Une quantité, 12 ou 15 grammes, de cristaux imprégnés d'eau égouttés et même comprimés entre deux toiles, dans un vase conique en verre, fermé par un bouchon, etc., ne tarde pas à perdre son excédent d'eau; cependant un grand nombre d'heures si les cristaux sont dans l'eau mère et si le chauffage a lieu dans l'eau seule; 2 ou 3 heures pour les cristaux égouttés, chauffés d'eau et de sel marin; à 101° ou 102°, la dessiccation le poids devient constant.

La détermination de NaO est faite, comme pour l'acide sulfurique; elle s'applique à des cristaux, encore liquide au moment où on la fait sécher, devient solide, en masse très transparentement cristalline, après le refroidissement même un peu de temps, ils sont prêts pour l'analyse.

Voici les résultats obtenus :

|                                                            |       |
|------------------------------------------------------------|-------|
| Dans le bain d'eau seule (6 à 11 heures) pour 1 NaO. . . . | 3.416 |
|                                                            | 3.450 |
|                                                            | 3.417 |
|                                                            | 3.448 |
| Dans le bain d'eau salée (3 à 4 heures) . . . . .          | 3.444 |
|                                                            | 3.445 |
|                                                            | 3.446 |

Moyenne. . . 3.4466

Toute dissolution, même très étendue, peut être amenée à ce point; mais il faut beaucoup de temps si des cristaux d'hydrate ne sont pas déjà formés dans le liquide. Une solution à 38° densimétriques a pris plus de 3 jours pour sa dessiccation.

L'hydrate normal, exposé à la chaleur rouge, perd de l'eau plus rapidement que celui de potasse et conserve un état défini jusqu'au rouge vif, c'est-à-dire entre des limites de température plus étendues; il peut cristalliser, mais les cristaux ne se séparent pas aussi nettement que ceux de la potasse dans les mêmes conditions. Cette difficulté n'est pas bien grave, la différence entre les cristaux et le liquide générateur n'étant pas très sensible.

Voici les résultats de l'analyse :

1° Cristaux aiguillés confus séparés au rouge sombre :

Pour 1 NaO 1.149 équivalents d'eau.

2° Liquide générateur dont le poids était à peu près cinq fois celui des cristaux

1.147

1.155

1.146

Moyenne. . . 1.1493

Le calcul de la Théorie générale donne 1.148 pour l'hydrate secondaire de premier ordre, c'est-à-dire celui dans lequel le poids de l'eau est le quart de celui de l'hydrate ou, ce qui revient au même, dans lequel on trouve le nombre des équivalents d'eau trois fois plus petit que dans l'hydrate normal.

$$3.444 \dots \times \frac{1}{3} = 1,148148 \dots$$

L'hydrate calciné au rouge vif a donné les mêmes résultats :

de la soude a été logée dans un creuset en platine soit une capsule en même métal dans un creuset en terre. L'en-semble en platine a été enveloppé de chaux vive et le creuset en-vert, soit avec son couvercle, soit avec un autre creuset renversé. L'ensemble a été porté au rouge vif; l'hydrate obtenu senté comme je viens de le dire la même composition.

1.148

1.149

1.152

1.147

Moyenne. . . . 1.149

Je dois ici mentionner une expérience de Darcet (1) myste de qui l'Académie se rappelle la grande habileté, étude très attentive de l'hydrate de soude fondu au r hydrate préparé à l'alcool était à peu près pur. Il s'agi Darcet de vérifier l'hypothèse faite et admise à cette épo sans base expérimentale directe. On croyait que les al parés à l'alcool ne conservaient point d'eau après leur rouge et étaient anhydres.

Darcet fit d'abord des expériences sur la soude à l trouvant cette matière équivalente à 70 ou 72 de soude an de son poids, seulement, il prépara de l'hydrate sans a d'éviter toute substance étrangère, fournie par le liq boné. Il prépara cet hydrate au moyen du sulfate très décomposant par son équivalent de baryte. L'évaporat les conditions nécessaires, et la fusion dans le creuset e soutenue pendant vingt minutes, lui fournit un hydr le quel on ne pouvait soupçonner aucune matière étr l'oxyde de sodium et à l'eau. Darcet fit alors une ana son Mémoire présente tous les détails.

Il n'est pas nécessaire de reproduire tout le calcul ces détails; il suffit de dire que la soude absolument p analysée par le procédé très simple et très sûr dont j'ai pour toutes les analyses contenues dans le présent Mémo qui était alors employé pour la première fois par Darc

(1) *Annales de chimie*, t. 68, p. 175.

(2) Darcet, ou Descroizilles, dont la méthode si utile avait été in Vauquelin qui employait l'acide azotique.

résultat fut tel que la composition calculée donne

Pour 1 NaO 1.337 équivalents d'eau.

ou en d'autres termes 1 et  $\frac{1}{3}$ .

La proportion d'eau est trop forte ; mais il est facile de comprendre que les données numériques dont faisait usage Darcet sont la seule cause de l'erreur assez petite où conduit, pour l'eau, le calcul de ses résultats. Il faut remarquer surtout que toutes les causes d'erreur augmentent la proportion de l'eau.

Lorsqu'on porte l'hydrate à une température très élevée, blanche pendant une heure et demie ou deux, on trouve un nouvel hydrate dans lequel n'existe plus, à beaucoup près, l'équivalent d'eau. L'analyse donne

|            |                         |
|------------|-------------------------|
| Pour 1 NaO | 0,500 équivalent d'eau. |
|            | 0.497 — —               |
|            | 0,498 — —               |
|            | <hr/>                   |

Moyenne . . . 0,4983

La Théorie générale indique, pour l'hydrate tertiaire de premier ordre, c'est-à-dire celui qui renferme le huitième de son poids d'eau,

$$3.441 \dots \times \frac{7}{1} = 0.49206 \text{ équivalent.}$$

D'après M. Pinchon, pharmacien et professeur à Elbeuf, cette teneur se rencontre dans quelques soudes industrielles en plaques très dures.

Le titre de ces soudes s'élève à 86 ou 87-centièmes d'oxyde de sodium NaO.

La Théorie générale donne 87,5 ou les sept huitièmes du poids.

M. Pinchon fort surpris, d'abord, de cette composition si différente de celle que tous les auteurs et professeurs attribuent à l'hydrate fondu au rouge, n'hésita pas à s'accuser d'une erreur qui lui paraissait indubitable en raison des idées classiques dont il était alors uniquement pénétré ; tous ses soins furent mis à vérifier l'acide de titrage et à faire de nouvelles analyses, tantôt sur un gramme, tantôt sur dix ; toutes ces conditions l'ayant assuré de la parfaite exactitude de ses premières évaluations, M. Pinchon eut néanmoins la bonne pensée de mesurer la quantité de chlore retenue, après calcination, par le chlorure obtenu en neutralisant la soude par l'acide chlorhydrique. Un poids donné

de chlorure ainsi produit doit fournir un poids presque égal de chlore; en effet l'équivalent  $\text{NaO}(\text{HO})^{0.4} + 4,428 = 35,428$ , et l'équivalent de Cl contenu dans le  $= 35,500$ .

On doit donc trouver, pour de la soude pure, un chlore un peu plus grand que celui de cette soude elle dans le rapport  $\frac{35.500}{35.428} = 1.002$ .

M. Pinchon a toujours obtenu un peu moins; ce qui est en raison du petit excès d'eau et des impuretés de l'industrielle; mais la différence n'a pas excédé 3 millièmes confirme, par conséquent, le titrage direct.

Ainsi les hydrates de soude, à excès de soude, par rapport à l'hydrate normal, sont bien conformes à la Théorie générale.

Le second hydrate de soude cristallisé, signalé antérieurement comme je l'ai dit plus haut, est un hydrate à excès d'hydrate a été examiné par trois chimistes, à peu près dans les mêmes conditions et pourtant les résultats ne présentent rien de cord désirable, il s'en faut de beaucoup.

La première étude a été faite par Lowitz (1), qui a procédé à la cristallisation en exposant la dissolution de soude au « froid le plus ordinaire » de « cinq degrés », mais le seul renseignement qu'il donne est : « Les cristaux se dissolvent à la moindre agitation dans l'eau de leur cristallisation ».

Une seconde étude a été faite par Otto Hermès (2), qui a mis au froid une solution, de la densité 1,385. Il suffirait, dit ce chimiste, de mettre la solution dans la glace fondante pour obtenir des cristaux très bien définis. G. Rose, qui les a analysés, donne les indications suivantes : Prismes clinorhombiques de  $98^\circ$ ; souvent d'un grand volume (1 pouce entre les faces); de nombreuses facettes ont été signalées : l'inclinaison de l'axe est de  $104^\circ$ .

La formule de ces cristaux serait, d'après Hermès,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ils fondent à  $+ 6^\circ$  en un liquide de la densité 1,405.

Enfin, la troisième étude a été faite par Lindroth (3).

Ce chimiste n'a obtenu les cristaux qu'à  $- 22^\circ$  et un

(1) *Annales de Chimie*, t. 32, p. 26.

(2) *Annales de Poggendorff* t. 119, p. 170, et *Deutsche Chemische Gesellschaft*, III, 122, 1870.

(3) *Bull. de la Soc. chim.*



fois dans plusieurs expériences avec une solution de la densité 1,215. Il dit ensuite en avoir obtenu facilement avec une solution plus concentrée, de densité 1,375. Cependant, il ne donne aucun détail ni sur la forme, ni sur les propriétés de ces cristaux « bien formés » et purs ; il n'en donne pas d'analyse.

L'expérience nous a donné des résultats très différents de ceux des trois chimistes dont les travaux viennent d'être résumés.

Nous avons d'abord soumis au refroidissement une solution de soude de la densité 1,375, celle qui avait fourni des cristaux à Lindroth ; mais en vain l'avons-nous laissée, pendant plusieurs heures, dans un mélange réfrigérant à  $-14^{\circ}$ , puis dans un autre à  $-26^{\circ}$ , nous n'avons pas obtenu la moindre trace de cristaux, même en six heures, d'un froid soutenu et malgré des secousses très énergiques : le liquide est seulement très épaissi ; nous avons fait tomber dans le ballon des parcelles de glace, ou d'hydrate de soude cristallisé ; ces parcelles se sont dissoutes et n'ont pu produire aucune cristallisation. Nous avons fait les mêmes épreuves avec la dissolution de  $D=1,385$ , employée par Hermès, avec celle de  $D=1,215$ , employée par Lindroth ; nous n'avons pas eu plus de succès.

Une seule chose nous a réussi, l'addition d'un peu de potasse : nous nous proposons de revenir sur cette addition pendant l'hiver prochain ; mais, sans rien préjuger, nous pouvons ne pas tenir pour certaine une analyse faite en de telles conditions. Nous n'en dirons pas davantage pour le moment.

La Société chimique peut maintenant apprécier les conséquences qui découlent naturellement des expériences décrites dans ce Mémoire. Elle me permettra de les indiquer brièvement.

1° Les hydrates de KO, NaO, BaO et SrO n'ont pas de formule unique, ils n'ont jamais la formule classique MO.HO (M étant le métal), *ils ne peuvent pas l'avoir*. — En outre, il est clair que tous les autres hydrates d'oxydes sont dans le même cas, la règle est générale.

D'ailleurs, la même règle doit être appliquée à tous les hydrates sans aucune exception, à ceux des acides, des sels, des composés dits organiques.

Un hydrate L.HO (L étant un corps quelconque) n'existe jamais qu'accidentellement et dans des cas infiniment rares.

Tous les corps susceptibles d'hydratation présentent une série

d'hydrates calculables. On a, comme pour la potasse exemple :

$(\text{KO})^3(\text{HO})^{47}$  jusqu'à 400° environ.

$(\text{KO})^3(\text{HO})^{\frac{47}{3}}$  depuis 400° jusqu'au rouge très sombre 650° ou

$(\text{KO})^3(\text{HO})^{\frac{47}{7}}$  depuis 650° ou 700° jusqu'à 1,000° environ.

Le rôle de ces hydrates devra être soigneusement étudié toutes les actions chimiques, les calcinations avec des corps organiques, etc., etc. Il ne devra pas être méconnu dans la chimie, les mesures de dissociation, etc.

2° L'étude des hydrates alcalins, les résultats si peu nombreux dont elle enrichit la chimie, viennent, après tant d'autres propositions, offrir aux chimistes la Théorie générale, comme une base sûre pour calculer les ACTIONS CHIMIQUES ENTIÈRES. Elle se propose de comprendre et de mesurer les condensations et de déduire les actions moléculaires, de fixer les limites de l'action chimique, d'expliquer l'influence réelle des masses employées.

La Théorie générale fait toucher du doigt les variations de la propriété dite *atomicité* : elle met à même de renoncer à l'hypothèse dont elle prouve bien clairement la parfaite inutilité.

Elle dispense les chimistes non seulement de cette hypothèse, mais de toutes les autres : elle prouve que l'état dit *naïf* n'est que simplement l'état *liquide*, où le même corps, en raison d'une agitation mille fois plus grande, en général, qu'à l'état gazeux, des actions naturellement beaucoup plus énergiques. Elle voit avec la même clarté comment se produisent et varient les tensions de dissociation.

En un mot, elle comble d'une manière simple et presque complète, l'immense lacune où restaient plongées nos études, et nous permet de faire un progrès notable : il est possible avec elle de faire les recherches chimiques douées de la précision et de la sûreté nécessaires pour constituer une véritable science.

Essais sur les matières grasses ; par MM. Ch. DUBOIS  
et L. PADÉ.

Comme nous l'avons annoncé dans notre dernière note, nous sommes occupés ces derniers temps des solubili-

graisses dans différents dissolvants en suivant la méthode que nous avons décrite (1).

Ces essais nous ont appris que les solubilités des graisses sont difficiles à prendre, que ces substances restent facilement en sursaturation, qu'elles se déposent mal, sans forme cristalline bien définie, qu'elles sont peu solubles ; ce n'est qu'avec les plus grandes et plus minutieuses précautions que nous avons pu arriver à des chiffres exacts. Nous n'avons donc pas cru devoir nous y arrêter plus longtemps.

Nous donnons dans le tableau suivant les solubilités des graisses dans différents dissolvants à la température de 12°.

| NOMS DES GRAISSES. | DISSOLVANTS.   |          |                 |                  |
|--------------------|----------------|----------|-----------------|------------------|
|                    | Alcool absolu. | Acétone. | Éther acétique. | Alcool amylique. |
| Beurre.....        | 1.803          | 2.50     | 9.07            | 2.33             |
| Porc. ....         | 1.064          | 1.48     | 6.10            | 1.60             |
| Veau.....          | 0.945          | 1.25     | 3.78            | 1.36             |
| Bœuf.....          | 0.879          | 0.80     | 2.86            | 0.80             |
| Mouton.....        | 0.347          | 0.42     | 1.50            | 0.45             |
| Margarine.....     | 0.300          | 0.38     | 1.15            | 0.39             |

Nous ferons remarquer que les solubilités des graisses suivent une marche analogue à celle des solubilités des acides gras.

Comme nous l'avons démontré dans deux notes précédentes, les solubilités des acides gras diffèrent suffisamment pour caractériser certaines graisses.

Il nous restait à examiner si les caractères persistaient dans le cas des mélanges de graisses.

Nous avons donc fait des mélanges de graisse de porc, de bœuf, de veau, de mouton, de margarine, avec du beurre, dans les proportions de 20, 40, 60, 80 0/0 de graisse ; nous avons saponifié ces mélanges à la façon précédemment décrite, décomposé le savon et recueilli les acides gras sur lesquels nous avons opéré. Voici les nombres que nous avons trouvés :

(1) Voir les *Bulletins* des 5 mars et 24 septembre.

Solubilité dans l'alcool absolu des acides gras, des mélanges  
et de graisses à 12°

| BEURRE.                        | 0 %.  | 20 %. | 40 %. | 60 %. | 80 %. |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Margarine brute commerciale .. | 6.07  | 7.40  | 9.68  | 13.00 | 19.35 |
| Bœuf.....                      | 7.37  | 9.53  | 12.33 | 16.50 | 22.44 |
| Mouton.....                    | 6.13  | 7.15  | 8.98  | 12.12 | 19.00 |
| Veau.....                      | 17.35 | 18.56 | 20.13 | 22.42 | 25.93 |
| Porc.....                      | 13.86 | 15.20 | 17.50 | 19.82 | 24.11 |

Nous avons appliqué à ces solubilités, trouvées expérimentalement, la formule générale logarithmique

$$\text{Lg } S = a + bq + cq^2$$

dans laquelle  $q$  représente la proportion de beurre dans le mélange. Nous avons calculé les constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; les résultats trouvés sont les suivants :

| ACIDES GRAS DES MÉLANGES DE | $a$     | $b$       |   |
|-----------------------------|---------|-----------|---|
| Beurre et margarine.....    | 0.78319 | 0.0035274 | 0 |
| — mouton.....               | 0.78745 | 0.00161   | 0 |
| — Bœuf.....                 | 0.87910 | 0.0047431 | 0 |
| — Veau.....                 | 1.24428 | 0.001145  | 0 |
| — Porc.....                 | 1.14176 | 0.001702  | 0 |

En appliquant ces chiffres à la formule, nous arrivons aux nombres suivants exprimant les solubilités à 12° dans 100 d'alcool absolu des acides gras des mélanges de 0 à 100 de beurre. Les nombres trouvés par le calcul se rapprochent très légèrement des 6 solubilités trouvées par l'expérience. Les différences n'atteignent jamais 1/2 0/0 et peuvent passer pour des erreurs d'expérience.

**Solubilités des acides gras, des mélanges de beurre et de graisses de 0 % à 100 % à 12° dans l'alcool absolu.**

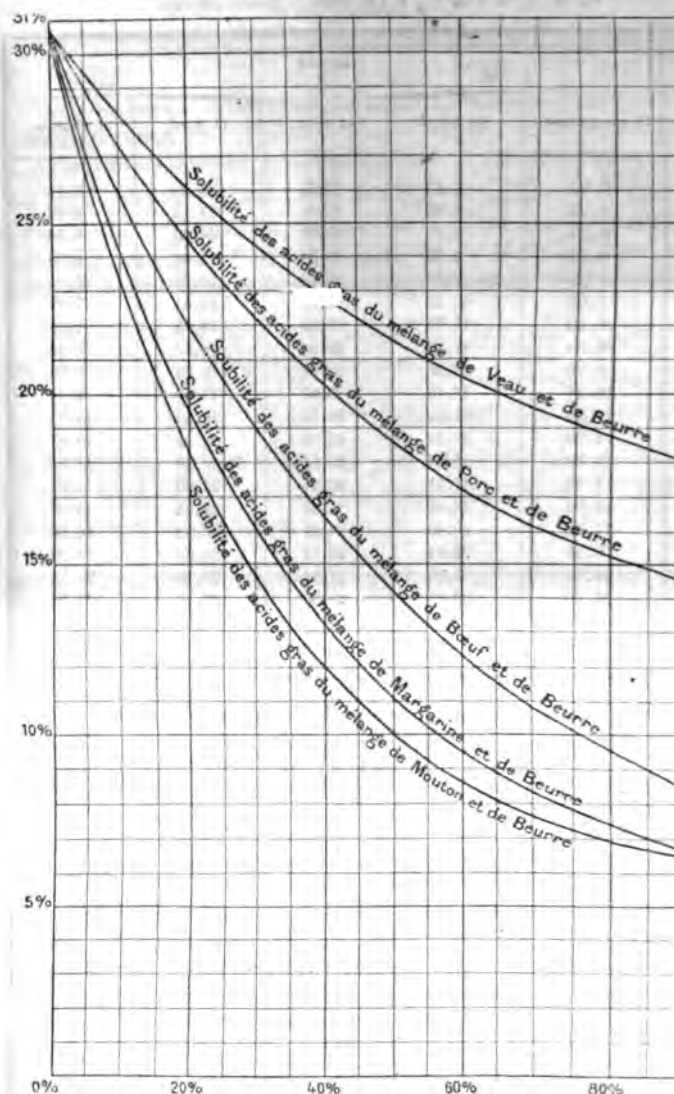
| QUANTITÉ<br>de<br>beurre %. | BEURRE        |          |          |          |            |
|-----------------------------|---------------|----------|----------|----------|------------|
|                             | et margarine. | et bœuf. | et veau. | et porc. | et mouton. |
| 0                           | 6.07          | 7.57     | 17.55    | 13.88    | 6.13       |
| 5                           | 6.33          | 8.00     | 17.80    | 14.15    | 6.26       |
| 10                          | 6.64          | 8.47     | 18.08    | 14.46    | 6.45       |
| 15                          | 6.98          | 8.98     | 18.38    | 14.83    | 6.66       |
| 20                          | 7.37          | 9.53     | 18.72    | 15.22    | 6.94       |
| 25                          | 7.82          | 10.12    | 19.09    | 15.64    | 7.26       |
| 30                          | 8.33          | 10.76    | 19.50    | 16.13    | 7.66       |
| 35                          | 8.90          | 11.50    | 20.05    | 16.67    | 8.12       |
| 40                          | 9.56          | 12.28    | 20.44    | 17.25    | 8.66       |
| 45                          | 10.30         | 13.16    | 20.97    | 17.89    | 9.28       |
| 50                          | 11.14         | 14.10    | 21.54    | 18.63    | 10.05      |
| 55                          | 12.20         | 15.13    | 22.15    | 19.42    | 10.93      |
| 60                          | 13.20         | 16.27    | 22.84    | 20.29    | 11.95      |
| 65                          | 14.46         | 17.51    | 23.57    | 21.20    | 13.15      |
| 70                          | 15.90         | 18.88    | 24.36    | 22.24    | 14.56      |
| 75                          | 17.58         | 20.38    | 25.21    | 23.32    | 16.23      |
| 80                          | 19.48         | 22.04    | 26.13    | 24.53    | 18.20      |
| 85                          | 21.68         | 23.86    | 27.12    | 26.00    | 20.53      |
| 90                          | 24.20         | 25.88    | 28.30    | 27.40    | 23.30      |
| 95                          | 27.16         | 28.18    | 29.35    | 28.95    | 26.61      |
| 100                         | 30.59         | 30.59    | 30.59    | 30.59    | 30.59      |

Nous avons pris les points de solidification des acides gras des mélanges précédents, et nous avons vérifié ce fait évident *a priori*, que, plus la solubilité est faible, plus le point de solidification devient élevé.

Température de solidification des acides gras des mélanges de graisses animales avec le beurre.

| QUANTITÉ<br>de<br>beurre %. | MARGARINE<br>brute<br>commerciale. | Bœuf.     | Mouton.   | Veau.     | Porc.   |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| 0                           | °<br>45,6                          | °<br>41,2 | °<br>49,4 | °<br>42,7 | °<br>42 |
| 20                          | 44                                 | 43,3      | 47,1      | 41,8      | 41,2    |
| 40                          | 42,4                               | 42,2      | 44,7      | 40,8      | 40,4    |
| 60                          | 40,8                               | 40,7      | 42,3      | 39,8      | 39,5    |
| 80                          | 39,2                               | 39,2      | 40        | 38,7      | 38,5    |
| 100                         | 37,5                               | 37,5      | 37,5      | 37,5      | 37,5    |

Nous ferons remarquer que les températures que nous



Solubilités des acides gras des mélanges, de graisses animales avec l  
dans 100 grammes d'alcool absolu, à la température de 12°  
obtenus avec l'addition de graisse de mouton, de ma

croissent proportionnellement à la quantité de matière grasse ajoutée, tandis qu'au contraire avec le veau, le porc, et surtout le bœuf, l'accroissement de température n'est pas tout à fait proportionnel à la quantité de matière grasse que contiennent les mélanges.

Nous avons aussi examiné au microscope les formes cristallines des acides gras provenant des mélanges. Les caractères microscopiques que nous avons signalés dans notre première note se retrouvent bien dans le cas qui nous occupe, mais se présentent avec moins de netteté et ne nous donnent pas *jusqu'à présent* une certitude absolue de la falsification. Nous croyons toutefois qu'il n'est pas inutile d'examiner la cristallisation des acides gras, les caractères cristallographiques, si différents des acides gras, étant assez tranchés pour donner une première indication.

Enfin nous croyons pouvoir déduire de l'ensemble de nos recherches que : la connaissance de la solubilité des acides gras est indispensable dans l'analyse d'un beurre ; qu'elle peut suffire dans le plus grand nombre de cas pour affirmer la présence d'une graisse animale étrangère.

En effet, d'après nos expériences, la solubilité des acides gras du beurre a diminué de 1<sup>er</sup>,24 0/0 pour une addition de 5 0/0 de graisse de veau, tandis que la température ne s'est élevée pour cette même quantité que de 0°,25. Il est fort rare que l'expert se trouve en présence d'un beurre falsifié dans d'aussi faibles proportions, le bénéfice ne serait pas suffisant. Nous ne connaissons d'ailleurs actuellement aucune méthode capable d'affirmer l'addition à un beurre de 5 0/0 de graisse. Mais si nous prenons comme exemple plus réel l'addition de 30 0/0 de graisse au beurre, dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire l'addition de graisse de veau, la solubilité des acides gras tombe de 30,59 0/0 à 24,36, ce qui fait une différence de 6,24, le point de solidification ne s'étant élevé que de 1°,7.

Enfin si nous prenons nos mélanges à parties égales de graisse et de beurre, nous voyons encore que, dans les plus mauvaises conditions (addition de graisse de veau), la solubilité a diminué de 9 0/0, et la température s'est élevée de 2°,7.

Les graisses animales qui sont le plus souvent ajoutées au beurre sont : la margarine et la graisse de bœuf. Dans ces conditions la solubilité diminue dans une bien plus forte proportion ;

elle se trouve diminuée de la moitié par l'addition de bœuf et de  $\frac{1}{3}$  pour celle de margarine.

En résumé, la facilité surprenante avec laquelle les cristallisent dans l'alcool absolu (nous n'avons jamais cours de nos recherches aucun phénomène de sursat simplicité du procédé, la constance des résultats nous la détermination de la solubilité des acides gras d absolu comme un des procédés les plus certains pour crier un beurre pur d'un beurre additionné d'une d animales que nous avons étudiées.

Le point de solidification des acides gras ne vient contrôler les résultats trouvés à l'aide de la solubilité.

Nous nous occupons actuellement de l'étude des gra tates, de leur emploi comme agents de falsification de leur recherche dans leurs mélanges, etc.

Nous espérons sous peu pouvoir communiquer à l résultat de nos recherches.

Paris, le 12 novembre 1885.

**Sur la chaleur de combustion de quelques amines**  
par M. A. MULLER.

(Ce travail a été fait au laboratoire de M. Willm, à la Faculté des sciences.)

Les chaleurs de combustion qui suivent ont été obtenues dans la chambre calorimétrique et le calorimètre de M.

La pureté de chaque amine a été vérifiée par son l'éther oxalique et par l'analyse de son chloroplatinate de l'amine brûlée était calculé d'après le poids de l'acide formé dans la combustion et complètement absorbé par la dessiccation, dans trois tubes à ponce potassée. Le l'acide carbonique formé était en moyenne de 1 gramme par gramme de l'amine. La température du calorimètre d'environ  $4^{\circ},5$ ; l'échauffer valait environ 1 kilogramme d'eau.

Les amines gazeuses ont été brûlées dans un calorimètre en verre formé de deux tubes concentriques; un courant d'air l'amine gazeuse arrivait par le tube intérieur terminée par une ouverture capillaire et au bout duquel était fixée une platine plongeant dans la flamme pendant la combustion. L'air extérieur servait à l'entrée d'un mélange formé de volume d'oxygène et d'azote, préalablement purifié de  $\text{CO}_2$  et d'humidité, en quantité suffisante pour qu'environ le tiers se



l'oxygène soit usé dans la combustion. En employant le mélange, l'on évite presque totalement la formation des composés nitrés; il ne se forme pas d'acide cyanhydrique avec ce mélange.

Les amines liquides, contenues dans une petite fiole à col étroit munie d'une mèche d'amianté, étaient brûlées dans le même mélange gazeux. La chaleur de volatilisation de ces amines liquides a été déterminée en faisant arriver un courant d'air sec dans l'amine contenue dans une ampoule soufflée à l'extrémité d'un tube; ce tube était percé, au-dessus de l'ampoule, d'un trou qu'on pouvait fermer avec une bague en caoutchouc pour faire les pesées avant et après l'expérience; l'ampoule plongeait, au fond de la chambre, dans une grosse goutte de mercure.

Dans ces expériences, l'on a du reste fait toutes les corrections qu'entraîne ce genre de déterminations, et les nombres suivants sont le résultat de plusieurs essais dont la moyenne diffère environ de 0,5 0/0 des extrêmes.

|                     | Chaleur de combustion<br>de la molécule. |               | Chaleur<br>de combustion<br>de 1 gramme. | Chaleur<br>de formation<br>de la molécule. |
|---------------------|------------------------------------------|---------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|
|                     | État gazeux.                             | État liquide. | État gazeux.                             | État gazeux.                               |
|                     | cal                                      |               |                                          | (C diamant).                               |
| Monométhylamine.... | 256,9                                    | "             | 8,276                                    | 9,6                                        |
| Diméthylamine.....  | 426,0                                    | "             | 9,458                                    | 3,5                                        |
| Triméthylamine..... | 577,6                                    | "             | 9,783                                    | 14,9                                       |
| Diéthylamine.....   | 724,4                                    | 716,9         | 9,918                                    | 31,1                                       |
| Triéthylamine.....  | 1047,1                                   | 1033,3        | 10,363                                   | 34,4                                       |
| Monoisoamylamine... | 876,4                                    | 867,6         | 10,069                                   | 42,1                                       |

Le nombre 577,6, trouvé pour la chaleur de combustion de la triméthylamine, est la moyenne de cinq déterminations dont les nombres maxima et minima diffèrent respectivement de 0,75 et 0,57 0/0 de cette moyenne. Cette chaleur de combustion diffère notablement de celle trouvée par M. Berthelot; mais j'observerai ici que les nombres 592.0 et 9,5 qui se trouvent dans le *Bulletin*, t. 35, p. 425, sont incompatibles: à la chaleur de combustion 592.0 correspond la chaleur de formation 0,5. La triméthylamine dont je me suis servi résultait de l'action soutenue pendant plusieurs jours vers 80-90° de température d'un excès d'éther oxalique sur une solution alcoolique d'un mélange renfermant les trois méthylamines avec environ 80 0/0 de  $\text{Az}(\text{CH}_3)^3$ ; la solution alcoolique du chlorhydrate de triméthylamine, obtenue en neutralisant par HCl le liquide distillé provenant du mélange

précipité, a été longtemps bouilli à feu nu, en ajoutant de temps en temps de l'eau, de façon à expulser l'alcool qui n'est pas assez rapidement; le chloroplatinate m'a donné 36 de platine correspondant 36,93 exigés par la théorie en prenant pour le rapport de l'atome le nombre 194, 867 donné par dans les révisions des poids atomiques.

En continuant, suivant la formule de J. Thomsen (1), la détermination des radicaux alcooliques qui entrent dans les précédentes, l'on peut déterminer, à l'aide des nombres plus haut, la chaleur de substitution de l'hydrogène de chaque pour ces différents radicaux.

En effet, si l'on considère l'équation



où  $n = 1, 2, 3$ , cette chaleur de substitution est égale à la pression négative, de la chaleur de combustion des composés dans le premier membre sur ceux entrant dans le second.

La chaleur de formation d'un hydrocarbure  $R$  ou  $C^mH^n$

$$f = 38,9n + 44,57,2m + x + y,$$

La chaleur de combustion de  $R$  sera

$$C = f + 96,96n + 68,36m;$$

38,96 et 68,36 étant les nombres admis par J. Thomsen pour la chaleur de combustion de un atome de carbone amorphes et molécule d'hydrogène. Dans les autres calculs, j'ai pris le nombre 94,0 pour la chaleur de combustion du diamant pour celle de  $H_2$ .

Voici les résultats de ces calculs :

|                         | Chaleur de substitution de $H^+$ à $CO_2$ |
|-------------------------|-------------------------------------------|
| Monoéthylamine.....     | — 11,3                                    |
| Diméthylamine.....      | — 13,1                                    |
| Triméthylamine.....     | — 5,1                                     |
| Monoéthylamine (3)..... | 2,6                                       |
| Diéthylamine.....       | 8,4                                       |
| Triéthylamine.....      | 6,0                                       |
| Monoisopropylamine..... | 17,3                                      |

(1) *Bull. chim.*, t. **35**, p. 672.

(2) *Bericht über deut. chem. Gesell.*, t. **13**, p. 1321.

(3) D'après la chaleur de combustion déterminée par M. Berthelot *Ann. chim.*, t. **35**, p. 425.

Ainsi les deux premiers H de  $AzH^3$  ont plus d'affinité pour Az que  $CH^3$ ; au contraire, le radical alcoolique a plus d'affinité pour Az que H dans la triméthylamine, les deux premières éthylamines et la monoamylamine; dans  $AzH(CH^3)^2$ , H a moins d'affinité et dans  $AzH(C^2H^5)^2$ , plus d'affinité pour Az que le radical alcoolique.

En comparant les trois monamines essayées, l'on voit aussi que l'affinité de R pour Az croît avec la complication de ce radical; d'après la formule de J. Thomsen, au contraire, l'affinité de tout radical alcoolique monoatomique pour l'hydrogène est représentée par le nombre constant  $14^{cal}$ , 57.

11 novembre 1885.

**Sur le sulfo de fuchsine dans les vins ; par M. P. CAZENEUVE.**

Le sulfo de fuchsine est très employé depuis quelques années pour colorer les vins. M. Charles Girard, je crois, s'est le premier préoccupé de le retrouver à l'analyse. Il a préconisé la précipitation de la matière colorante du vin par l'acétate de mercure et la potasse qui laissent passer la sulfo-rosaniline ramenée à l'état de sulfo de fuchsine par un acide.

A 10 centimètres cubes de vin suspect, on ajoute 2 centimètres cubes d'une solution de potasse à 10 0/0, de manière à avoir un léger excès de potasse, ce qui se reconnaît aisément au changement de nuance. On précipite alors la matière colorante du vin par 2 centimètres cubes d'une solution d'acétate mercurique à 10 0/0. Si le vin est très acide, qu'il faille employer 3, 4 centimètres cubes, etc., de la solution potassique, on emploiera une quantité proportionnelle de la solution d'acétate mercurique.

Il est recommandé d'avoir soin de s'assurer de l'alcalinité du liquide après la précipitation par le sel mercurique. On filtre; si le vin est pur, la liqueur est parfaitement incolore et ne tire plus au rouge par les acides; si, au contraire, le vin renferme du sulfo de fuchsine, le liquide filtré se colore par addition d'acide.

La pratique démontre que, l'acidité du vin étant variable, la quantité de potasse ajoutée doit être variable aussi. Un excès de potasse peut être défavorable. Il faut suffisamment de potasse pour précipiter la laque mercurique, l'excès d'oxyde de mercure et décomposer le sulfo de fuchsine, mais insuffisamment pour ne pas décomposer cette laque. La réaction est délicate.

M. Bellier, directeur du laboratoire municipal de Lyon, a très heureusement modifié ce procédé. Il substitue la magnésie calci-

née à la potasse. Un excès de magnésie n'a pas l'inconvénient de décomposer comme la potasse la laque mercurique et passe constamment incolore.

M. Bellier emploie un mélange d'acétate de mercure et de magnésie calcinée. Il ajoute un peu de poudre à 10 centimètres cubes de vin — un excès de poudre est sans inconvénient et chauffe à l'ébullition. Le liquide filtré incolore, d'acide acétique ou d'un acide quelconque développe avec le liquide filtré la coloration rouge, dans le cas de sulfofuchsine. Toutes les fuchsines sont mises en évidence par ce procédé.

Il est absolument nécessaire de chauffer, sans quoi la laque mercurique retient la rosaniline soit mécaniquement soit sous forme de combinaison instable que la magnésie détruit à l'ébullition.

Cette réaction est devenue, entre les mains des inspecteurs du laboratoire municipal de Lyon, un procédé sûr pour reconnaître non seulement les fuchsines dans les vins, mais le sulfo de la roccelline et le rouge Bordeaux. Dans ces deux derniers colorants, le liquide filtré rouge, après avoir été traité avec la poudre mercuro-magnésienne. On peut teindre la soie ou de la soie avec le liquide filtré, puis faire réagir avec le liquide pur ou de la soie concentré qui permet, comme on sait, de distinguer les colorants.

A côté de cette réaction nous en indiquerons une autre qui donne des résultats constants, même avec une trace de fuchsine.

Il suffit de traiter 50 centimètres cubes de vin avec 50 grammes de bioxyde de manganèse. On agite cinq minutes, on filtre et on acidifie le liquide filtré. Les vins naturels ou colorés artificiellement avec des matières colorantes végétales, la plupart des azoïques et même avec la fuchsine ordinaire incolores ou à peine teints en jaune clair. Les vins qui contiennent le sulfo de fuchsine passent colorés par cette méthode. La moindre trace se reconnaît et vingt-quatre heures après avec le bioxyde de manganèse n'ont aucune influence. Ce procédé est d'une sensibilité égale à la réaction de la laque mercurique et de la magnésie. Il a l'avantage sur ce dernier de distinguer le sulfo de fuchsine des autres fuchsines sans le chauffer.

Cette intervention du bioxyde de manganèse avait été

nisée autrefois par Facon qui prétendait reconnaître, d'une façon générale, à l'aide de cet oxydant les colorants étrangers ajoutés au vin. Ce chimiste n'a pas su tirer profit de ce réactif dans les limites où il peut être sûrement utile. Aussi a-t-il été rejeté depuis longtemps. On ne l'avait pas essayé vis-à-vis du sulfo de fuchsine.

Il est facile à l'aide de ce procédé de doser le sulfo de fuchsine dans le vin. Il suffit de faire une comparaison colorimétrique entre le liquide filtré et une solution titrée de sulfo de fuchsine.

**Sur une nouvelle méthode pour prendre le point de fusion et de solidification, spécialement des corps gras neutres et de leurs acides, mais pouvant s'appliquer également dans le même but à toutes les substances qui se comportent d'une façon analogue vis-à-vis de la « chaleur entre certaines limites de température » ; par M. LOVITON.**

J'appellerai cette nouvelle méthode, méthode microscopique, vu qu'elle repose essentiellement, sur les services que l'on tire chaque jour de l'emploi du microscope, cet instrument si précieux, aussi bien pour l'industrie et les arts que pour les sciences. Elle consiste à enregistrer les phénomènes amplifiés qu'on observe quand on soumet à l'examen de cet instrument une préparation faite avec l'un des corps visés, et susceptible sans changer de place, de varier de température à volonté.

On comprend qu'il sera facile, s'il est possible de réunir ces conditions, de constater le moment précis où la préparation microscopique passera de l'un des états physiques à l'autre, vu qu'à l'état solide, les particules intimes de la plupart des substances, présentent des caractères microscopiques dont la disparition et la réapparition correspondent précisément aux phénomènes de solidification et de fusion : l'enregistrement de la température exacte, au moment précis de ces phénomènes, constituera donc bien l'opération de la prise du point de fusion et du point de solidification de la matière examinée.

Pour satisfaire aux conditions d'exactitude et de pratique, de la méthode dont je viens de résumer le principe, j'ai été conduit à imaginer un appareil spécial dont l'ensemble des pièces permette à l'opérateur de rester constamment maître de la température de la préparation et de pouvoir, à chaque instant, l'apprécier avec certitude, tout en n'apportant aucun obstacle à l'éclairage, sur le microscope.

Cet appareil, que j'ai adapté à un microscope ordinaire disposais au laboratoire de M. Riche, au ministère du Commerce, pourrait prendre des formes variées si on voulait une partie optique.

La pièce principale de l'appareil est constituée par une boîte parallélépipédique en cuivre, divisée, par un diaphragme légèrement voûté, dont la convexité est tournée vers la partie supérieure, en deux compartiments de capacités égales. Elle a 135 millimètres de longueur, 32 de hauteur et 50 de largeur. Elle porte, au centre de ses bases et du double fond des ouvertures circulaires égales et correspondantes dont le diamètre est de 30 millimètres. L'ouverture de la base inférieure est recouverte du double fond, par un anneau cylindrique soudé sur les deux ouvertures.

Un disque de verre, ajusté sur celle du double fond, et tenu par un deuxième anneau vissé sur la face intérieure, isole le compartiment supérieur de l'espace antérieur, qui reste ouvert à l'autre extrémité.

L'ouverture de la base supérieure est fermée par un disque de verre semblable au précédent, dont l'épaisseur est de 0<sup>mm</sup>,5. Il est porté par une double vis d'une construction particulière, qui permet de le remplacer facilement par d'autres disques et aussi, d'amener son niveau à 3 ou 4 millimètres dessous de celui de la base supérieure.

On comprend sans doute, d'après cette description, que la comparaison faite sur ce dernier obturateur, pourra, lorsque la boîte sera convenablement placée sur le microscope, être faite et examinée avec la même facilité que si elle-même représentait la platine de l'instrument, comme cela a lieu dans les cas d'examen microscopiques.

La construction de la petite boîte, dont on vient de lire la description, est complétée par cinq autres ouvertures, d'un diamètre plus petit que celui des précédentes, et percées en des points des parois indiqués par l'usage auquel elles sont destinées ; chacune d'elles porte un col de 16 centimètres de haut. Les deux premières sont placées sur les faces latérales, tangentielllement à la base inférieure, et sont munies de deux siphons en verre, mobiles dans les cols qui les soutiennent au moyen d'un bout de tube de caoutchouc ; les 3 autres sont munies avec le compartiment supérieur et se trouvent

la première sur l'une des petites faces latérales, tangentiellement au milieu de l'arête que celle-ci forme avec la base supérieure : son col livre passage et soutient au moyen d'un tube de caoutchouc, la tige d'un thermomètre très sensible divisé en cinquièmes de degrés dont le réservoir est amené horizontalement en contact avec une partie de l'obturateur sur lequel est faite la préparation ; les deux dernières ouvertures enfin se trouvent percées sur la base supérieure aux extrémités opposées de la même diagonale. Leurs cols portent, l'un un bouchon à un trou en caoutchouc, livrant passage par le col à un tube de verre dont l'une des extrémités touche le double fond sans être obstruée complètement et dont l'autre vient affleurer au niveau supérieur du bouchon ; ce dernier supporte, en outre, un tube de 18 millimètres de diamètre et de 100 de hauteur ; l'autre col est garni d'un tube de caoutchouc dans lequel glisse la tige d'un tube entonnoir de 115 millimètres de hauteur. Ces derniers dispositifs permettent de remplir d'eau complètement le compartiment supérieur de la boîte, et d'exercer sur l'obturateur qui porte la préparation microscopique, une légère pression de bas en haut au moyen du liquide sur lequel elle repose, en réglant la quantité de ce dernier de façon à rendre ses niveaux apparents dans le tube et la tige de l'entonnoir, lesquels, comme on l'a déjà compris, forment un système de vases communicants. Lorsque la quantité de liquide a été ainsi réglée, il est facile de l'agiter sans introduire d'air dans le compartiment, il suffit, pour atteindre ce but, d'y enfoncer l'extrémité de la tige du tube entonnoir, de placer sur la partie évasée de ce dernier un bouchon percé d'un trou muni d'une poire en caoutchouc ; les pressions exercées sur celle-ci se transmettront au liquide dont les niveaux balanceront dans les vases communicants. On pourra se servir de ce système, si on le juge nécessaire, dans le cours des opérations.

Si maintenant, nous supposons la boîte dans ces conditions, placée sur la platine du microscope et la préparation mise au point avec les précautions ordinaires, il est facile de comprendre qu'il est aisé de faire passer, au moyen des siphons, dans son compartiment inférieur, de l'eau froide ou chaude ou de la vapeur qui, par conductibilité au travers du double fond, agiront calorifiquement sur le liquide renfermé dans le compartiment supérieur et communiqueront finalement une même température au thermomètre et à la préparation microscopique qui repose sur la couche

liquide dans laquelle il se trouve lui-même plongé, cor-  
déjà fait ressortir. Mais, pour que ces résultats soient  
à notre but, il est nécessaire que l'opérateur, tout en opé-  
préparation, soit toujours maître de la température. C  
est complètement atteint par le jeu de deux robinets à t  
qui, par l'intermédiaire de tubes en caoutchouc, relie  
des siphons à deux réservoirs d'eau. Trois de ces rése  
quelconques et renferment de l'eau froide ; le quatrièm  
stitué par un ballon d'environ un litre et demi de capac  
d'eau à moitié et placé sur un fourneau allumé per  
porter le liquide à l'ébullition. Ce ballon est fermé par u  
en caoutchouc à un trou, livrant passage à l'une des bra  
tube coudé à angle droit. Celle-ci est assez longue po  
extrémité puisse occuper tous les niveaux jusqu'au fond  
Sur la branche extérieure vient se raccorder le tube de c  
qui relie le ballon à l'un des robinets. Ceux-ci sont r  
des masses de plomb qu'on place au pied du microscope  
constamment à la portée de la main de l'opérateur pe  
observe la préparation. Leur jeu, combiné à la posi  
branche du tube coudé qui plonge dans le ballon, l  
d'amorcer les siphons et de faire circuler à volonté, da  
partiment inférieur de la boîte, de l'eau froide, de l'e  
ou de la vapeur, sans aucun déplacement et sans aucune  
et par conséquent d'échauffer ou de refroidir la prépar  
même, avec toutes les facilités désirables. On comp  
dans ces conditions, les résultats cherchés puissent êt  
avec toute la précision voulue, après des vérification  
sans aucun nouvel obstacle.

En dehors de quelques détails qu'il serait aussi long  
qu'il est facile de les saisir par la pratique de une ou de  
tions, les manipulations que cette méthode comporte se  
en définitif dans la mise au point de la préparation,  
échauffement ou dans son refroidissement gradués par  
robinets et dans la recherche de l'éclairage convenable,  
du miroir que porte le pied du microscope. A ce dernie  
ferai remarquer qu'il est avantageux, dans certains cas,  
la lumière polarisée qui, alors, accentue les phénomèn  
donne un éclat tout à fait remarquable ; son application p  
en outre, d'interpréter ses effets sur la substance au po  
des caractères distinctifs qu'elle peut lui communiquer.



'a indiqué M. Rabot, dans un travail sur la falsification des beurres.

Je ne discuterai pas pour le moment les avantages de la méthode que je viens de faire connaître, sur celles généralement employées dans le même but; je dirai seulement que c'est à la suite des inconvénients que j'ai rencontrés dans l'application de ces dernières et aussi des incertitudes qu'elles ont laissées dans mon esprit, que j'ai été amené à imaginer le procédé que je viens de décrire. Les résultats qu'il me fournit me donnent toute satisfaction.

Me proposant d'étudier cette méthode comparativement avec quelques-unes des anciennes, en les appliquant aux mêmes substances, je me réserve de faire connaître plus tard les observations que j'ai déjà eu l'occasion de noter.

Pour l'instant, je me bornerai à signaler l'étude d'un ordre de faits différents que j'ai commencée au moyen du même appareil. Cette étude se rapporte à la dilatation des diverses espèces de fécules et des formes que prennent leurs éléments microscopiques quand on les porte à des températures graduées. Ce sujet paraît offrir des vues nouvelles que je ferai connaître dès que les résultats réunis seront en nombre suffisant.

Je tiens encore à faire ressortir qu'il est possible d'étendre les services de la méthode à des substances dont le point de solidification est au-dessous de la température moyenne, et plus ou moins rapproché de zéro. Il suffira, en effet, de remplacer l'eau sur laquelle la préparation repose d'ordinaire, par un liquide ne se congelant pas à la température qu'on veut atteindre, si cette température est située au-dessous de zéro. Le refroidissement de ce liquide pourra être obtenu par l'évaporation dans le vide, d'un liquide très volatil placé dans le compartiment inférieur de la boîte, ou par tout autre moyen qu'il n'est pas bien difficile d'imaginer.

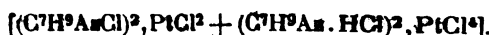
**Contribution à l'étude des alcaloïdes; sur la recherche et le dosage des bases de la série pyridique et de la série quinoléique; par M. GECHNER DE CONINCK.**

I. Ayant eu récemment à ma disposition une assez grande quantité de quinoléine lourde, préparée en décomposant la brucine par un excès de potasse caustique, j'ai soumis les premières fractions, et notamment la fraction 150-170°, à un nouvel examen.

Je rappellerai en quelques mots les résultats déjà brièvement consignés dans une note insérée aux *Comptes rendus* (t. 96, 1883, p. 437-439). La fraction 150-170° renferme également de la  $\beta$ -lutidine et, en petite quantité, une pyridine. Ces deux bases forment des chloroplatinates qui se modifient avec des vitesses inégales.

Enfin, j'ai montré que lorsqu'on oxyde au moyen du permanganate de potassium la même fraction on obtient deux acides pyridine-carbonés (*Bull. Soc. chim.*, t. 10, p. 100 à 105).

II. J'ai préparé de nouveau le mélange des chloroplatinates et je l'ai soumis à l'action de l'eau bouillante, dans la même réaction d'Anderson. Grâce à une plus grande température, cette réaction, j'ai pu constater que, tandis que le chloroplatinate de  $\beta$ -lutidine subit la modification totale, celui de l'acide pyridine-carboné est presque entièrement transformé en sel double,



| Théorie<br>pour le sel double<br>des lutidines. |         |    |
|-------------------------------------------------|---------|----|
|                                                 |         | T  |
| Pt. . . . .                                     | 33.41 % | 33 |
| Cl. . . . .                                     | 30.11   | 29 |

Ce sel a été traité par une nouvelle quantité d'eau et finalement j'ai obtenu le sel modifié  $(C^7H^9AzCl)^2 +$

| Théorie<br>pour le sel modifié<br>des lutidines. |         |    |
|--------------------------------------------------|---------|----|
|                                                  |         | T  |
| Pt. . . . .                                      | 35.62 % | 35 |
| Cl. . . . .                                      | 25.68   | 25 |

Ainsi, il est définitivement établi par ces expériences qu'il existe une base pyridique qui existe à côté de la  $\beta$ -lutidine (voir la citation citée plus haut); et, ce qui le prouve, c'est que son chloroplatinate subit la modification totale, mais que la modification s'effectue en deux phases. Dans une autre note, je reviendrai sur ce point, qui a son importance.

III. Pour le moment, je me contente de faire remarquer que le premier résultat m'a amené à trouver le procédé de séparation des bases pyridiques. C'est, en effet, au moyen du sel double que j'ai reconnu la présence et dosé (1) la pyridine dans

(1) *Société de biologie, séances des 21 février 1885, 14 mars 1885*

bois impur, dans les méthylamines brutes, dans l'alcool amylique brut, dans l'ammoniaque du commerce (1).

Je crois nécessaire de donner ici quelques indications nouvelles sur la préparation du sel modifié. On ajoute à 140 grammes d'eau environ, dans une fiole, 3 à 5 grammes du chloroplatinate, on fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur soit réduite au tiers; l'ébullition doit être modérée et bien soutenue. On observe que le sel se dissout entièrement à chaud; aussitôt que l'ébullition est arrêtée, un sel jaune se précipite, c'est le sel modifié; lorsqu'il est entièrement précipité, on filtre la liqueur chaude, qui renferme encore un mélange formé du sel modifié, du sel double et d'une certaine quantité du chloroplatinate qui a échappé à l'action de l'eau bouillante. On laisse refroidir, puis on ajoute un excès d'eau distillée et on porte de nouveau à l'ébullition. On termine comme il vient d'être dit; quelquefois on est obligé de recommencer deux fois l'opération. Les sels doubles, en effet, présentent, comme les chloroplatinates, des résistances variables à l'action de l'eau bouillante, suivant la provenance des bases.

La formation du sel double, ou du moins d'une assez forte proportion de ce sel dans les liqueurs, est plus fréquente qu'on ne le pense. Quelques auteurs, ayant eu à caractériser et à rechercher la pyridine ou ses homologues dans différents milieux, ont dit qu'ils avaient soumis les chloroplatinates à des cristallisations fractionnées. Qu'il s'agisse de déceler la présence d'une base pyridique dans un liquide ou de l'y doser, cette méthode présente certains inconvénients qu'il importe de signaler.

IV. J'ai eu à rechercher dans les produits basiques des schistes bitumineux du Mansfeld une faible quantité d' $\alpha$ -picoline. J'avais précipité la solution chlorhydrique de la base par le chlorure de platine, j'avais isolé et lavé le sel, et je l'avais fait cristalliser deux fois en le redissolvant simplement dans l'eau chaude et laissant la liqueur refroidir. Il s'était formé, à mon insu, une certaine proportion du sel double, et, des résultats analytiques trouvés, j'avais conclu à la présence d'une base différente de la pyridine ou de l'un de ses homologues.

On peut se rendre compte de la manière dont j'avais été induit en erreur, si l'on examine les nombres suivants :

(1) Il convient de rappeler ici que M. Haitinger avait signalé la présence de la pyridine dans l'alcool amylique brut, et M. Ost dans l'ammoniaque du commerce.

|             | Chloroplatinate<br>de pyridine. | Chloroplatinate<br>d'une picoline. | Chloroplatinate<br>d'une |
|-------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Pt. . . . . | 34.56                           | 32.94                              | 3                        |
| Cl. . . . . | 37.36                           | 35.61                              | 3                        |
|             | Sel double<br>correspondant.    | Sel double<br>correspondant.       | Sel                      |
| Pt. . . . . | 36.92                           | 35.08                              | 3                        |
| Cl. . . . . | 33.27                           | 31.61                              | 3                        |
|             | Sel modifié.                    | Sel modifié.                       | Sel                      |
| Pt. . . . . | 39.63                           | 37.52                              | 3                        |
| Cl. . . . . | 28.57                           | 27.04                              | 3                        |

Je pris le parti de modifier le sel complètement, et alors des résultats devant lesquels le doute n'était plus

|             | Tr  |
|-------------|-----|
| Pt. . . . . | 36. |
| Cl. . . . . | 26. |

La même difficulté s'est présentée lorsque j'ai l'étude des bases pyridiques dérivées de la brucine. sont imprégnées de matières huileuses passant en m qu'elles à la distillation et dont la présence trouble l analytiques. Le sel modifié m'a permis de distinguer les lutidines et les collidines isomériques qui prennent naissance dans la destruction de la brucine calis.

V. Les chloraurates des bases pyridiques peuvent des modifications particulières sous l'influence de l'eau j'ai décrit précédemment un sel  $(C^7H^9AzCl)^2.AuCl^3$  correspondant à  $(C^7H^9AzCl)^2.PtCl^2$ .

Dernièrement, en cherchant à préparer de nouveau constaté que la molécule du chloraurate normal pour HCl. J'ai obtenu pour l'or et pour le chlore des voisins de  $C^7H^9Az.AuCl^3$ . Dans d'autres conditions, un sesquisel d'or  $2(C^7H^9Az.HCl) + 3AuCl^3$ , comme je depuis longtemps (*Bull. Soc. chim.*, 1880, t. 34, j préparé une nouvelle quantité de ce sel, et les dosages et du chlore m'ont fourni des nombres s'accordant avec la théorie.

Ces sels, il est bon de le faire remarquer, ne se préparent aussi facilement ni aussi nettement que le chloroplatinate

diffé ; aussi faut-il prendre des précautions si l'on veut faire cristalliser pour l'analyse le chloraurate d'une base pyridique. Je conseillerai toujours l'emploi du sel de platine modifié.

On peut qualifier de merveilleuse la plasticité des sels doubles pyridiques, et il y a là un sujet d'études extrêmement varié.

VI. Les chloroplatinates des bases de quinoléine doivent toujours être traités par l'eau bouillante, dans les conditions indiquées ; j'ai reconnu que cela était indispensable soit pour l'analyse de ces bases, soit pour leur dosage.

Ces chloroplatinates sont le plus souvent imprégnés d'une résine très adhérente, ou de rouge de pyrrol (ce dernier fait a été signalé il y a longtemps par Greville Williams).

Ils sont ordinairement de couleur jaune chamois, au moment de leur précipitation, comme après lavage à l'alcool. Dans cet état, ils fondent à des températures élevées, variant entre 220 et 226°, et, à l'analyse, ils donnent très fréquemment des nombres trop élevés, pour le carbone surtout ; l'hydrogène est souvent faible.

Lorsqu'on les a dissous dans l'eau chaude, et qu'on a maintenu les liqueurs à l'ébullition pendant un certain temps, ils se déposent, par le refroidissement, sous la forme cristalline (très fréquemment en aiguilles longues de plusieurs millimètres) leur couleur est orangée, leurs points de fusion se trouvent notablement abaissés, et les données de l'analyse deviennent très correctes.

Je citerai quelques exemples.

Chloroplatinate de la quinoléine dérivée de la brucine ; ce sel fond, à l'état brut, à 222-223° ; après traitement par l'eau bouillante, il fond à 214°.

Même résultat pour le chloroplatinate de la quinoléine dérivée de la cinchonine.

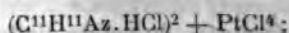
Même résultat pour le chloroplatinate de la quinoléine dérivée du goudron de houille.

Chloroplatinate de la lépidine dérivée de la brucine et contenue dans la fraction bouillant entre 255 et 260° ; à l'état brut, il fond à 224-225°, purifié par l'eau bouillante, il fond à 215-216°.

Résultat analogue pour le chloroplatinate de la lépidine contenue dans la fraction 265-270° des huiles de cinchonine.

Même résultat pour le chloroplatinate de la lépidine dérivée du goudron de houille, et bouillant entre 245-250°.

Chloroplatinate de la dispoline dérivée de la brucine



à l'état brut, ce sel fond à 225-226°; débarrassé par l'acide  
lante du rouge de pyrrol qui l'imprègne, il fond à 216°.

Résultat analogue pour la dispoline dérivée de la

Je ne citerai pas les nombres que m'ont fournis les  
tous ces sels, avant et après traitement par l'eau bouil-  
lante, m'entraînerait trop loin. Il me suffira d'ajouter que les  
effectués par cette méthode, des bases de quinolé-  
donné constamment de bons résultats. Ces résultats  
contrôlés en ajoutant aux liqueurs des quantités connues  
quinoléiques; les nombres obtenus ont toujours pu  
grande approximation.

VII. Les chloraurates des bases de quinoléine donnent  
mêmes remarques générales.

VIII. J'en viens maintenant aux sels doubles des  
pyridiques.

Lorsqu'il s'agit de rechercher et de caractériser  
d'alkaloides, il faut préparer le chloroplatinate, qu'on  
modifie par l'eau tiède. L'opération est délicate et ne  
toujours, on dépasse souvent le but.

Quant aux sels d'or, ils sont tellement instables, qu'ils  
vent généralement pas être préparés. A peine le précipité  
formé que l'or est réduit. Les expériences de MM.  
Etard, et les miennes, ont suffisamment éclairci ce point  
ressant de l'histoire des dihydrures pyridiques.

IX. Je rappelle enfin que les hydrures quinolé-  
également de puissants réducteurs. Si je reviens sur  
posés, c'est dans l'espoir de rendre quelques services  
mistes appelés à les étudier.

Dans les longs fractionnements que j'ai dû exécuter  
la tétrahydroquinoléine dérivée de la cinchonine et  
cine, je me suis servi de cette action réductrice sur l'  
d'or. J'ai pu déceler ainsi la présence de la tétrahydro-  
et même évaluer, d'après l'intensité plus ou moins grande  
réduction, la proportion de cette base dont s'enrichissaient  
peu la fraction inférieure à 210°, la fraction 210-215°, la  
fraction supérieure à 215°. J'opérais sur un verre de 100  
goutte de la base était dissoute dans deux ou trois

d'acide chlorhydrique; la solution ainsi formée était additionnée d'un très léger excès de chlorure d'or en solution étendue; la réduction était ou immédiate, ou très rapide. Je crois que ce procédé est d'une application générale; il permet, par exemple, de se rendre compte de la présence dans une liqueur d'un dihydrure pyridique à côté d'une base pyridique, ou d'un tétrahydrure quinoléique à côté d'une base de quinoléine; il m'a rendu des services dans l'hydrogénation des bases pyridiques, principalement dans la préparation du dihydrure de  $\beta$ -collidine.

Pour les hydrures de quinoléine, c'est donc aussi le chloroplatinate qu'il faudra préparer, et qui permettra d'analyser la base avec des résultats satisfaisants.

J'ai recherché, dans le courant de l'année dernière, une réaction qualitative, facile à reproduire, et pouvant rendre des services dans la recherche des bases de la série pyridique et de la série quinoléique. Les premiers résultats ont été communiqués à la Société dans quelques-unes de ses séances; je compte prochainement exposer en détails ce côté nouveau de la question qui me préoccupe depuis longtemps.

Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences;  
novembre 1886, Paris.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

---

### CHIMIE ANALYTIQUE.

---

Sur le procédé de Kjeldahl pour le dosage de l'azote;  
par M. R. WARINGTON (1).

L'auteur s'est occupé de la façon dont se comportaient les nitrates dans le procédé de dosage de Kjeldahl. D'après lui, ils peuvent agir de deux manières : 1° Les sels ammoniacaux et les nitrates, en présence d'acide sulfurique concentré peuvent donner lieu à la formation de nitrate d'ammoniaque, d'où une perte d'ammoniaque; 2° d'un autre côté, ainsi que Kjeldahl, lui-même, l'a

(1) *Chemical News*; t. 59, p. 162. — Voyez pour la description du procédé, *Bull. Soc. chim.*, t. 49, p. 302.

montré, quand on chauffe des nitrates dans l'acide sulfurique concentré en présence de matières organiques, une grande quantité d'acide nitrique passe à l'état d'ammoniaque, d'où une perte dans le dosage.

Les expériences que cite l'auteur confirment ces données. Il résulte de celles-ci :

1° Que si, à une solution de sel ammoniacal dans l'acide sulfurique concentré, on ajoute une certaine quantité de potasse, il y a élimination d'une quantité d'azote très notable. Cette perte est un peu plus grande quand on chauffe brusquement le mélange que lorsqu'on chauffe lentement le mélange. Elle est produite par la formation de nitrate d'ammoniaque qui s'élimine.

2° Que si l'on chauffe le même mélange en présence d'une certaine quantité d'eau, cette perte est presque totalement évitée. Le dosage donne alors presque exactement la quantité d'ammoniaque ajoutée ;

3° Que si l'on chauffe en présence d'acide sulfurique un mélange de sel ammoniacal, de nitre et d'amidon, en présence de la substance organique transformation est produite d'une certaine quantité d'acide nitrique en ammoniaque. A la suite de l'opération on trouve par le dosage une plus grande quantité d'ammoniaque que celle qui avait été introduite dans le mélange.

Pour obtenir des résultats exacts avec la méthode décrite, en présence de nitrates, l'auteur a cherché à éliminer les pertes mentionnées ci-dessus.

1<sup>re</sup> *Essai*. — Si on ajoute à la substance organique un mélange de l'azote et des nitrates de l'eau et de l'acide sulfurique, on fait bouillir jusqu'à ce que l'eau soit totalement évaporée. Puisque l'on opère le dosage, on trouve un nombre déterminé. Contrairement à ce qui se produit en présence d'acide sulfurique, il y a donc ici perte d'ammoniaque.

2<sup>e</sup> *Essai*. — L'action du proto-sulfate de fer en présence d'acide sulfurique pour détruire les nitrates n'a pas donné de bons résultats. L'auteur a obtenu une surcharge notable, soit en liqueur concentrée soit en présence d'une certaine quantité d'eau.

3<sup>e</sup> *Essai*. — L'auteur a obtenu les meilleurs résultats en opérant de la manière suivante : Environ 1 gramme de substance organique renfermant de l'azote ou de l'ammoniaque sous forme de nitrates est traitée par 0<sup>gr</sup>,75 de proto-sulfate de fer.



mètres cubes d'acide chlorhydrique. On chauffe jusqu'à ce que le mélange soit sec. On ajoute alors 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et on continue l'opération comme Kjeldahl l'a indiqué. De cette manière l'acide nitrique est éliminé et l'on obtient des résultats très satisfaisants.

X. R.

## CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés de l'acide benzoylimidocinnamique ;  
par M. J. PLÖCHL (1).

*Lactimide de l'acide benzoyldiamidohydrocinnamique*



Lorsqu'on chauffe l'acide benzoylimidocinnamique (t. 43, p. 606) en tubes scellés, avec un excès d'ammoniaque concentrée, il se dépose, par le refroidissement, un produit d'addition à l'état de belles aiguilles qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique à 50 0/0. Ce corps fond sans décomposition à 187°, a une réaction neutre, est insoluble dans l'eau, les acides ou les alcalis étendus; peu soluble dans l'éther. C'est l'anhydride (lactimide) de l'acide  $\alpha$ -benzoyldiamidohydrocinnamique, que l'acide benzoylimidocinnamique fournit en fixant de l'ammoniaque et perdant en même temps de l'eau aux dépens du groupe amidé et du carbonyle.

Ce nouveau corps est très stable : l'action des acides ou des alcalis étendus et froids ne peut le transformer en acide ou en sels. L'action de ces mêmes corps, à chaud, sera étudiée plus loin.

Indépendamment de cette lactimide, il se forme encore dans la réaction deux autres corps. Les eaux-mères ammoniacales, concentrées au bain-marie, laissent déposer de la benzamide  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{COAzH}^2$ , à l'état de cristaux fusibles à 129°, que les acides ou les alcalis transforment à l'ébullition en ammoniaque et acide benzoïque. La formation de la benzamide est exprimée par l'équation :

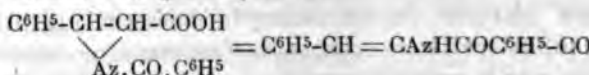


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 47, p. 1616.

Ce dernier corps est l'acide phénylglycidique (*loc. cit.*) fixe de l'ammoniaque.

Le second corps formé dans la réaction est un nouveau dont le sel d'ammonium reste en solution dans les eaux et ont laissé déposer la benzamide. Par l'addition d'un alcali, il se sépare sous forme d'une huile qui se prend et qu'on purifie, par cristallisation, dans l'acide acétique. On obtient ainsi de belles aiguilles ou des prismes, 131°, très solubles dans l'éther et l'alcool, solubles dans l'eau chaude. Les sels sont bien cristallisés; le sel de sodium est soluble dans l'eau froide et l'alcool.

Cet acide énergique présente la même composition que le benzoylimidocinnamique, dont il dérive par transposition isomérique, comme l'indique l'équation :



Il est identique avec l'acide qui suit :

*Acide α-benzoylamidocinnamique*  $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{Az}$ . — On chauffe au réfrigérant ascendant la lactimide de l'acide diamidohydrocinnamique en solution acétique avec un excès d'acide chlorhydrique étendu, suffisante pour séparer une molécule d'ammoniaque, l'anhydride fixe d'abord de l'eau, une molécule d'ammoniaque formée par le groupe amidé, l'hydrogène du carbone voisin. On obtient ainsi l'acide α-benzoylamidocinnamique dont la formule de constitution vient d'être donnée.

Cet acide α-benzoylamidocinnamique est très stable et énergique des acides minéraux en sépare seule la benzamide.

*Acide α-amidocinnamique*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{---CH=CAzH}^2\text{---COOH}$ . — Pour préparer ce corps, on chauffe pendant 2 heures, à 120°, dans des flasks scellés, l'acide benzoylamidocinnamique ou la lactimide de l'acide α-amidocinnamique plus haut, avec de l'acide chlorhydrique à 20 0/0. La solution chlorhydrique, séparée de l'acide benzoïque déposé et le chlorure d'ammonium, est évaporée à sec; le résidu, mélangé de sel ammoniac, est dissous dans l'eau et le carbonate ou l'acétate de sodium. On filtre le précipité, on le lave à l'alcool, on le dissout dans de l'eau ammoniacale, on ajoute un volume d'alcool égal à celui du liquide, il se précipite des lamelles brillantes d'acide α-amidocinnamique.

Ce corps a les mêmes propriétés physiques que la p

nine, son produit de réduction; il se décompose un peu plus bas, à 240-250°, au lieu de 260°.

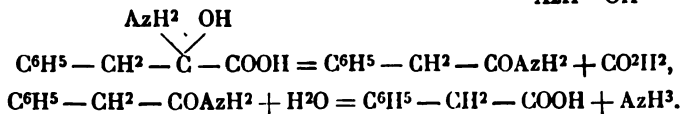
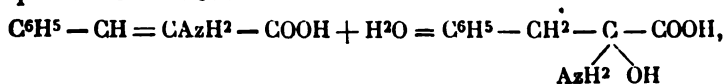
Le sel de cuivre  $(C^6H^5AzO^2)^2Cu + 2H^2O$  se prépare en traitant la solution aqueuse chaude de l'acide par une solution chaude d'acétate de cuivre; par le refroidissement, il se dépose des prismes en amas sphériques.

Le chlorhydrate  $(C^6H^5 - CH = CAzH^2 - CO^2H)^2 + HCl$ , préparé en faisant cristalliser dans l'eau le résidu de l'évaporation d'une solution chlorhydrique de l'acide, est peu soluble dans l'eau froide et l'alcool. C'est là une différence avec le sel correspondant de la phénylalanine, qui est très soluble dans l'eau.

L'acide azoteux transforme l'acide  $\alpha$ -amidocinnamique en un acide huileux non cristallisable, peu soluble dans l'eau froide (probablement l'acide  $\alpha$ -hydroxycinnamique).

La réaction qui fournit l'acide  $\alpha$ -amidocinnamique peut être exprimée par l'équation :

$C^6H^5 - CH = CAzHCOC^6H^5 - COOH + H^2O = C^6H^5 - CH = CAzH^2 - COOH + C^6H^5COOH$ , est accompagnée d'une autre réaction plus complexe. Il se forme, en même temps, outre l'acide benzoïque, de l'acide phénylacétique et de l'acide formique. L'auteur explique ces faits par les équations suivantes :



Phénylalanine  $C^6H^5 - CH^2 - CH \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ . — La réduction de l'acide  $\alpha$ -amidocinnamique fournit la phénylalanine; cette réduction peut se faire, soit avec l'amalgame de sodium et la solution aqueuse de l'acide, soit en solution acide avec de l'étain. Le corps ainsi obtenu fond, en se décomposant, à 260°; ses propriétés sont celles indiquées par Erlenmeyer et Lipp (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. 319, p. 200). A. F. B.

Sur la substitution du chlore au groupe amidogène dans les composés aromatiques; par M. TRAUGOTT SANDMEYER (1).

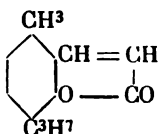
Par l'action de l'acétylure de cuivre sur le chlorure de diazo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1633.

rines en abondance, on n'en obtient que de faibles quantités avec le phénol, le crésol, le thymol, l'hydroquinone et le naphтол.

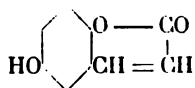
Toutes les coumarines obtenues ont une odeur caractéristique et leurs solutions une fluorescence particulière. Leur réaction caractéristique est celle de la coumarine, l'action des alcalis.

*Thymol et acide malique.* — La réaction se fait comme pour la résorcine (*loc. cit.*). Le produit qui se dépose par l'action de l'eau est additionné de soude jusqu'à réaction alcaline; puis on épuise par l'éther qui enlève un produit sirupeux qu'on distille. La masse cristalline obtenue en refroidissant fortement le produit de la distillation est purifiée par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des aiguilles incolores dont la constitution répond à la coumarine du cymène ou orthométhylparapropylcoumarine  $C^{13}H^{14}O^2$  :



Ce corps, dont l'odeur rappelle celles du thymol et de la coumarine, fond à  $53^{\circ}$  et bout à  $220-230^{\circ}$ . Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine et le chloroforme.

*Hydroquinone et acide malique.* — 12 grammes d'acide malique et 10 grammes d'hydroquinone, fondus ensemble, sont chauffés au bain d'huile, à  $150-160^{\circ}$ , avec 20 grammes d'acide sulfurique concentré. Le produit de la réaction, précipité par l'eau, est redissous dans la soude étendue, précipité de nouveau par l'acide carbonique, puis purifié par cristallisation dans l'eau chaude, légèrement chlorhydrique. On obtient ainsi des aiguilles incolores d'une oxycoumarine, isomère de l'ombelliférone, la méthoxycoumarine  $C^9H^6O^3$  :



(Comparez la méthoxycoumarine de Tiemann et Müller, t. 37, p. 417). Ce corps, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, fond à  $248-250^{\circ}$ . L'acide sulfurique et les alcalis le dissolvent sans coloration; le chlorure ferrique ne donne pas de réaction.

Avec l' $\alpha$ -naphtol, on n'obtient que des traces d'un produit de condensation cristallisé.

*Phloroglucine et acide malique.* — La réaction ne fournit pas trace d'esculétine, corps qui a été considéré par Will comme une dioxycoumarine ayant avec la phloroglucine la même relation que la daphnétine avec le pyrogallol (t. 43, p. 541). Les auteurs rejettent cette hypothèse, se fondant sur ce fait que la dioxycoumarine obtenue par la condensation de l'éther acéto-acétique avec la phloroglucine n'a aucune analogie avec l'esculétine, analogie de réactions qui existe entre les coumarines méthylées dans la chaîne latérale obtenues par ce procédé avec d'autres phénols et les coumarines elles-mêmes.

A. FB.

**Sur l'éthérification des trois acides nitrophényl- $\beta$ -lactiques isomériques ; par MM. A. EINHORN et G. PRAUSNITZ (1).**

M. Basler (t. 43, p. 283) a annoncé qu'en traitant l'acide paranitrophényllactique au bain-marie et, en tubes, à 120°, par une solution alcoolique de chlorure de zinc, on obtient le  $\beta$ -lactone correspondant. Les auteurs contestent ce fait. Ils ont repris la réaction avec les trois acides nitrophényllactiques isomériques.

*Acide orthonitrophényl- $\beta$ -lactique.* — Cet acide est chauffé pendant 2 ou 3 heures à 100° ou à 120° avec de l'alcool méthylique et du chlorure de zinc. Le produit de la réaction, versé dans l'eau, fournit une huile soluble dans l'éther ou le chloroforme, qui se prend en masse par l'évaporation du dissolvant. Ce produit brut qui ne contient pas de  $\beta$ -lactone, car, chauffé avec l'anhydride acétique il ne donne pas de coloration bleue, est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique très étendu. On sèche les cristaux sur une plaque poreuse. On a ainsi un produit jaunâtre, fusible à 50-51°, qui n'est autre que l'éther méthylique de l'acide initial  $C^{10}H^{11}AzO^3$ , identique avec le corps qu'on obtient par l'action de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique.

*Acide métanitrophényl- $\beta$ -lactique.* — Cet acide est traité comme le précédent par une solution de chlorure de zinc dans l'alcool éthylique. En mettant l'appareil en communication avec un vaso renfermant de l'eau de baryte, on n'observe nullement le dégagement d'acide carbonique qui se produirait par la décomposition

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 1659.

du lactone à 120°, si ce corps se formait. On obtient ce haut une huile soluble dans l'éther, qui fournit une matière cristalline par cristallisation dans l'alcool très étendu. On obtient de beaux cristaux d'éther éthylique  $C^{11}H^{13}AzO^3$ , fusibles à 45-46° et 73-74°. L'iodure d'éthyle, le sel d'argent de l'acide initial.

*Acide paranitrophényl-β-lactique.* — L'éther éthylique méthylique obtenus par le même procédé fondent respectivement à 45-46° et 73-74°.

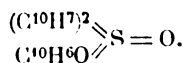
**Sur une laemoïde ; par MM. TRAUB et ROCK.**

On chauffe à 110° 100 parties de résorcine, 5 parties de nitrite de soude. Il se manifeste une réaction vive ; lorsqu'elle s'est calmée, on chauffe à 115-120° et on maintient cette température jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On dissout dans l'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique, on filtre, on lave et on dessèche au bain-marie. Le produit obtenu est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acétique et dans l'alcool ; ses dissolutions sont rouges et vireront au bleu sous l'influence des alcalis. Ce produit remplace avec avantage le tournesol dans les dosages métriques.

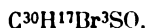
G. 1

**Sur un oxysulfure de la série naphthalique par M. A. G. ECKSTRAND (2).**

En préparant les naphtonitriles par distillation sèche de l'α et de β naphylsulfite de potassium et de prussiate de potasse on obtient de petites quantités de cristaux blancs, exotermiques et renfermant du soufre qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le corps le plus soluble, fusible à 111°, a été étudié. L'auteur l'envisage comme un oxysulfure de naphthalyle



Sa dissolution dans le sulfure de carbone additionnée en présence d'une petite quantité d'iode, fournit un bromure fusible à 182°.



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2615.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2601.

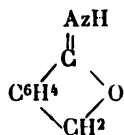
¶ Oxydé par le dichromate de potassium en dissolution acétique, il fournit de l'*oxysulfure de dinaphtyle*  $(C^{10}H^7)^2SO$  qui cristallise en prismes rougeâtres, fusibles à  $162^\circ$ .

¶ *Sulfure de nitronaphtyle*  $[C^{10}H^6(AzO^2)]^2S$ . — On chauffe pendant 3-4 heures à  $130-140^\circ$ , l'oxysulfure avec de l'acide nitrique  $D=1.21$ . On purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'acide acétique. On obtient des prismes d'un jaune d'or, fusibles à  $230-231^\circ$ .

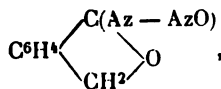
G. DE B.

**Sur la réduction de la phtalimide et de la phtalide ;**  
par M. C. GRAEBE (1).

En chauffant 1 partie de phtalimide avec 1 p. 3/4 d'étain et un excès d'acide chlorhydrique, tout entre en dissolution. On parvient à isoler par les méthodes usuelles une base ayant pour formule  $C^8H^7AzO$ , qui cristallise en aiguilles fusibles à  $150^\circ$  et bouillant à  $337^\circ$ . Ce corps, que l'auteur nomme *phtalidine* peut être représenté probablement par la formule de structure suivante :



L'acide nitreux le transforme en *dérivé nitrosé*,



qu'on obtient aisément en dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant du nitrite de sodium. Le dérivé nitrosé se sépare en totalité ; il cristallise en aiguilles fusibles à  $156^\circ$ . En le dissolvant dans la soude caustique et en chauffant légèrement, il se dégage des torrents d'azote et il se forme par addition d'acide un précipité qui est constitué suivant la température par de l'acide oxytoluïque  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^3\text{H} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{smallmatrix}$  ou par son anhydride, la

phtalide  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{O}$ . On obtient cette dernière à l'état de pureté par distillation. La phtalide bout à  $290^\circ$  (corr.) sous la pression de 760 millimètres. L'ammoniaque la transforme en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2508.

gaz acide chlorhydrique. Le chlorhydrate est décomposé par l'eau et la base soumise à la distillation.

Le dérivé de la benzamide fond à 102.5-103.5°, et bout à 333-340°.

L'analyse élémentaire a donné pour ces bases des chiffres plus élevés en carbone que ceux qu'on était en droit de prévoir eu égard à la volatilité des produits. Il n'a pas été possible d'expliquer cette anomalie d'une manière satisfaisante, d'autant plus que ces corps paraissent s'être formés en vertu d'une réaction des plus simples.

G. DE B.

**Sur la constitution des acides benzine-tétra-carboniques :**

par M. O. JACOBSEN (1).

L'acide monobasique, obtenu par oxydation du durol (acide durylique) est identique à l'acide obtenu en fondant l'acide pseudocumène-sulfonique avec du formiate de sodium ; de cette identité, on déduit la constitution du durol  $C^6H^2(CH^3)^4$  (1, 2, 4, 5).

D'autre part, la synthèse de l'isodurool, effectuée au moyen du mésitylène bromé, de  $CH^3I$  et du sodium, démontre que cet hydrocarbure a pour formule  $C^6H^2(CH^3)^4$  (1, 2, 3, 5). En soumettant le durol et l'isodurool à l'action successive de l'acide nitrique étendu et du permanganate de potassium à plusieurs reprises, on a obtenu les acides benzine-tétracarboniques correspondants.

L'acide obtenu au moyen du durol est identique à l'acide pyromellique. Celui qui dérive de l'isodurool est identique à l'acide mellophanique. Le troisième isomère, l'acide prehnitique, doit donc posséder la formule de structure  $C^6H^2(CO^2H)^4$  (1, 2, 3, 4).

G. DE B.

**Sur les composés azoïques mixtes ; par M. Eug. SAMBERGER (2).**

*Éther o-nitrophényl-azoucétique*  $C^6H^4 \begin{matrix} < AzO^2 \\ < Az-Az-CH \end{matrix} \begin{matrix} COOC^2H^3 \\ CO.CH^3 \end{matrix}$ .

On chauffe 3 grammes d'o-nitraniline au bain-marie avec la moindre quantité possible d'acide chlorhydrique fumant ; on refroidit avec de la glace et on ajoute au magma cristallin du chlorhydrate une dissolution étendue de 1<sup>re</sup>,5 de nitrate de soude. On abandonne au repos à froid pendant 12 heures et on neu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2516.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2415.



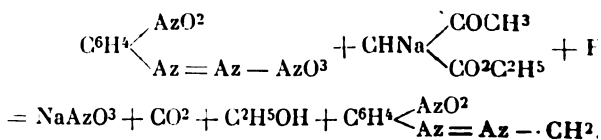
tralisée par le carbonate de soude; on ajoute à la liqueur un peu et en refroidissant 2<sup>sr</sup>,9 d'éther acétoacétique dissolvant 1<sup>sr</sup>,3 de KOH. Il se sépare des flocons d'un jaune clair, le résidu pouvant s'étirer en fils, qui peu à peu se transforme en une masse jaune cristalline; on filtre, on lave et on fait la cristallisation. On obtient ainsi de magnifiques lamelles jaunes d'or, fusibles à 92-93°, solubles dans l'alcool, l'éther acétique et le chloroforme. Ce corps est constitué par l'acide o. nitro-phénylazoacétique. On obtient l'acide libre en faisant pendant 1 à 2 minutes au bain-marie avec de l'alcoolique. Le sel potassique se sépare à l'état cristallin, redissout dans l'eau et on précipite par HCl. On obtient des lamelles ressemblant à de l'or mussif, fusibles à 185° en se décomposant. Les sels sont jaunes, solubles dans l'eau, insolubles dans des métaux lourds.

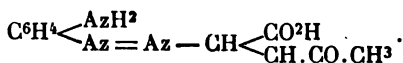
A chaud, l'acide libre perd de l'acide carbonique et donne l'o. nitrophényl-azoacétone  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{CH}^2 - \end{smallmatrix}$

Pour préparer cette dernière substance, on dissout l'o. nitraniline dans de l'alcool absolu, on refroidit dans un mélange réfrigérant et on fait passer à travers la liqueur un courant de vapeurs nitreuses dégagé au moyen d'acide D=1.3 et d'acide arsénieux. Au bout de 5 minutes le contenu du ballon est transformé en une masse cristalline de

nitrodiazobenzine  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{AzO}^3. \end{smallmatrix}$  On verse dans

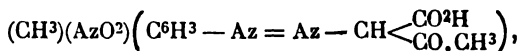
l'eau, on filtre et on ajoute sans refroidir 1 molécule d'éther acétique dissous dans une molécule de KOH. La liqueur doit être de réaction acide. On fait digérer pendant 1 heure à 40° et on chauffe le produit au bain-marie pendant 1 ou 2 heures avec de la potasse alcoolique et on verse dans l'eau. L'azoacétone se sépare sous forme de flocons solubles dans les dissolvants et qui cristallisent en aiguilles soyeuses, jaunes, fusibles à 124°. La réaction qui a donné naissance à ce corps peut être primée par l'équation suivante :



*Acide o. amidoazo-acétoacétique*

— On dissout 3 grammes du composé nitré dans une grande quantité d'ammoniaque et on ajoute à la dissolution chaude une dissolution saturée à chaud de 20 grammes de sulfate ferreux ; il se sépare immédiatement de l'hydrate ferrique ; on filtre et on précipite l'acide amidé par l'acide acétique. On reprend le précipité par l'acide chlorhydrique étendu et on précipite par l'acétate de soude. Par cristallisation dans de l'acide acétique à 60 0/0, on obtient des lamelles soyeuses, orangées, fusibles à 137° en se décomposant. Cet acide s'altère facilement par la chaleur ; à 100°, il se transforme en sirop noir, incristallisable.

L'auteur a également préparé les dérivés correspondants de la série crésylique, en partant de la m. nitro-p. toluidine  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{(1)}(\text{AzO}^2)_{(3)}(\text{AzH}^2)_{(4)}$  fusible à 114°.

*L'acide m-nitro-crésyl-p. azoacétoacétique*

cristallise en aiguilles jaunes, de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 176°.

*Méta-nitro-crésyl-p. azoacétone*  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{AzO}^2 \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}_3 \end{matrix}$ 

— Ce corps se forme en chauffant l'acide précédent par perte de  $\text{CO}^2$ . On peut également le préparer comme le dérivé phénylique correspondant. Il cristallise en prismes orangés, fusibles à 134-134.5 et se dissout aisément dans les dissolvants usuels.

*L'acide méta-amido-crésyl-para-azoacétoacétique* obtenu par réduction du dérivé nitré décrit ci-dessus, forme des aiguilles d'un rouge brique, fusibles à 162°.

En remplaçant dans ces réactions l'éther acéto-acétique par l'éther benzoylacétoacétique, on obtient des dérivés analogues.

G. DE B.

**Sur les acides phtaliques bromés ; par M. F. O. BLÜMLEIN (1).**

L'auteur a cherché à préparer de l'acide phtalique perbromé

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2485.

en partant de naphthol ou de xylène. Par la première n'a pu arriver qu'à l'acide phtalique dibromé; en repassant par le xylène tétrabromé, il a été facile d'arriver au désiré.

I. On dissout 1 gramme d'aluminium métallique dans 100 grammes de brome et on ajoute au liquide refroidi à 0°, 10 grammes de l'α naphthol par petites portions. Lorsque le dégagement d'acide bromhydrique a cessé, on évapore au bain-marie jusqu'à sécher le brome et on fait digérer le produit avec de l'acide chlorhydrique pour enlever les composés aluminiques. On épuise la masse par une petite quantité de cumène bouillant, qu'on évapore; le résidu est purifié par des cristallisations successives dans le phénol et dans le xylène bouillant. Par le traitement au phénol, il se sépare de fines aiguilles enchevêtrées, jaunâtres, constituées par du naphthol pentabromé C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>5</sub>. Ce corps fond à 238-239°; il est peu soluble dans les solvants usuels. Le sel sodique cristallise en aiguilles très soyeuses dans l'eau; le sel potassique est beaucoup moins soluble.

Le pentabromo-α-naphthol chauffé avec de l'acide chlorhydrique D = 1.15 au réfrigérant à reflux, fournit de la tétrabromophtoquinone C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, qui cristallise dans la benzine en lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 265°. Si l'oxydation par le moyen de l'acide nitrique est effectuée à une température élevée, par exemple comme à 150°, le noyau benzénique est détruit et on obtient de l'acide phtalique dibromé. Ce dernier cristallise à l'état de pureté par cristallisation dans l'éthylène dichlorure. Il forme des aiguilles soyeuses, qui fondent à 238-239° donnant l'anhydride correspondant, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><CO>C

se sublime en larges aiguilles solubles dans l'alcool à 208°. Les sels de Ca et de Ba de cet acide sont très peu solubles dans l'eau. Il fournit avec la résorcine une phtaléine soluble en rouge dans les alcalis, et douée d'une magnifique fluorescence verte.

II. Tétrabromo-o-xylène C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — On dissout avec précaution 1 gramme d'aluminium dans 100 grammes de brome et on ajoute au liquide refroidi à 0°, 10 grammes d'α-o-xylène. La réaction est très énergique. On évapore l'excès de brome et on reprend la masse par l'acide chlorhydrique et on purifie par cristallisation dans la benzine.

L'o-xylène tétrabromé forme des aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 254-255° et distillant sans décomposition à 374-375°. L'acide nitrique seul, même à des températures élevées, n'oxyde pas complètement le produit; avec un acide concentré, on obtient, un acide bromonitré. En revanche on arrive à un résultat très net en opérant de la manière suivante; on chauffe pendant 5 heures à 170°, 5 grammes de tétrabromo-o-xylène avec 50 centigrammes d'acide nitrique  $D = 1.15$  et 10 grammes de brome. On filtre, on lave, on dissout dans un alcali et on précipite par un acide. L'acide tétrabromophtalique se sépare sous forme de fines aiguilles, qui fondent à 266° en se transformant en anhydride. L'anhydride fond à 258-259°. Les sels alcalins sont solubles; les sels de baryum et de calcium sont peu solubles dans l'eau.

Les éosines préparées avec les acides phtaliques bromés ne diffèrent pas sensiblement; il en est de même avec les matières colorantes analogues, obtenues avec les dérivés chlorés correspondants. Plus la substitution est avancée, plus la nuance de l'éosine tire sur le violet.

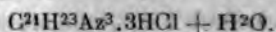
G. DE B.

**Sur l'oxydation de la p. toluidine; par MM. KLINGER  
et FITSCHKE (1).**

On chauffe à une température qui ne dépasse pas 60° des solutions très étendues de sulfate de toluidine et de ferricyanure de potassium alcalin. Le produit d'oxydation est lavé à l'eau, l'alcool et la ligroïne et cristallisé dans la benzine ou le toluène bouillants. On obtient ainsi des cristaux magnifiques, d'un rouge grenat, qui correspondent à la formule  $(C^7H^7Az)^2$ , fusibles à 220-225°. Le corps ainsi obtenu présente les caractères d'un dérivé azoïque. Le sulfure d'ammonium le transforme en un dérivé hydrazoïque, qui cristallise en lamelles fusibles à 157-160°. Il est en outre doué de faibles propriétés basiques. On a pu obtenir un chlorhydrate  $C^{28}H^{28}Az^4 \cdot 2HCl$ , qui cristallise en lamelles violettes, facilement solubles dans l'eau. Un excès d'acide chlorhydrique décompose cette substance, en donnant entre autres la p. toluidine. L'étain et l'acide chlorhydrique agissent énergiquement sur le produit; en précipitant l'étain par l'hydrogène sulfuré et en concentrant la liqueur dans un courant de ce gaz, il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 2439.

se sépare par le refroidissement des prismes qui séchés sur une plaque poreuse ont pour formule

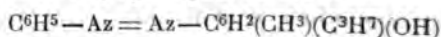


Ce sel chauffé à 140-150° dans un courant d'hydrogène de l'acide chlorhydrique et son eau de cristallisation.

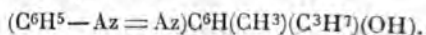
La base libre  $C^{21}H^{23}Az^3$ , cristallise en fines lamelles qui se colorent rapidement à l'air en rouge. Elle fond en dissolution alcaline, additionnée de ferricyanure de potassium fournit immédiatement un précipité rouge et il se dégase l'odeur de carbylamine. L'auteur nomme la leucobase *p. leuco-toluidine* et son produit d'oxydation *p. rose*. Cette dernière, purifiée par cristallisation dans l'alcool, forme des lamelles d'un rouge brun à reflets verts, propriétés colorantes très énergiques. Elle fond à 150° et se compose à une température élevée en donnant de l'aniline et de la toluidine. Les sels de la base colorée n'ont pas été étudiés.

**Sur les composés azoïques et disazoïques du thymol**  
par MM. MAZZARI et POSSETTO (1).

En additionnant une dissolution alcaline de thymol avec du chlorure de diazobenzène, on obtient un précipité foncé, soluble en partie à chaud dans la potasse caustique, additionnée d'acide acétique, le précipité pulvérulent, amorphe, de couleur jaune, qu'on cristallise dans l'alcool. On obtient des prismes fusibles à 85-90°, ayant pour formule



La partie insoluble dans la potasse est constituée par le diazoïque correspondant



On l'obtient à l'état de pureté par cristallisation dans l'alcool sous forme de fines aiguilles soyeuses d'un rouge foncé, fusibles à 168°.

(1) *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, t. 20,

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES XLIII ET XLIV, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1885, 1 ET 2.)

## A

- ACKERMANN (E.). Sels et éthers de l'aurine et de l'ac. rosolique, 2, 445.  
 ALBRECHT (K.). *Voy. W. WILL.*  
 ALEXÉEFF. Condit. de stabil. des combin., 1, 251.  
 ALEN. Solut. de NaOBr. Stabilité et empl. pour dos. les huiles, 1, 181.  
 AMATO (D.). Act. de la lumière dans réactions chim., 2, 257.  
 ANDRÉ (G.). Sulfate ammoniacal de zinc et séparat. en 2 couches d'un liq. purement aqueux, 1, 272.  
 ANDREASCH. Alkyl-urée, 1, 46.  
 ANGELBIS et ANSCHUTZ. Synth. d'hydrocarb., 1, 283, 284.  
 ANSCHUTZ. *Voy. ANGELBIS.* Chrysaniline, 1, 514. — Picrate d'acridine, 1, 515. — Empl. de l'ac. oxal. déshydraté comme agent de condensat., 1, 567. — Ac. paratartrique dér. de l'ac. fumarique, sels de Ca des 4 acides tartriques, 2, 486. — Form. des anhydr. des acides mono et bibasiques, 2, 487. — Substit. de OaCl<sup>2</sup> par act. de l'ac. oxalique sec, 2, 488.  
 ANSCHUTZ et IMMENDORF. Form. du xylène, 1, 193.  
 ARMSTRONG et MILLER. Hydrolyse des ac. sulfonés et régénérat. de leurs carbures arom., 2, 65.  
 ASCHAN (O.). Act. des sénévoles sur les ac. amidés, 1, 409.  
 ATANASESCO. Anal. de la brochantite, 2, 1, 14. — Sulfates basiques de Cd et de Zn, 2, 577.  
 ATHENSTADT (W.). *Voy. HUEBNER.*  
 AUBIN (E.). *Voy. MUNTZ.*  
 AUER (H.). Éthylphénol, 1, 479.  
 BAESSLER (A.). Dér. de la diméthylhydroquinone, 2, 221.  
 BAERWALD (C.). Act. d'H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> sur les molybdates, 2, 36.  
 BAEYER. *Voy. PETTENKOFER.* Dér. de l'o-amidoacétophénone, 2, 138.  
 BAEYER (A.) et BLOEM (F.). Form. de l'indigo par l'o-amidoacétophénone, 2, 136.  
 BAEYER et FRITSCH (P.). Ac. o-oxyphénylacétique et dér., 2, 139.  
 BAEYER (A.) et HOMOLKA (B.). Quininsaline, 2, 141.  
 BAEYER (Ad.) et PERKIN (jeune). Ac. benzoylacétique, 1, 31. — Nouv. synth. de dér. naphthaliques, 2, 81.  
 BALBIANO (L.). Composés fluorés de Cu, 2, 264. — Constitut. de l'ac. anisique dibromé, 2, 304. — Ac. anisiques monobromé, nitrobromé et amidé, 2, 498.  
 BAMBERGER (G.). Rétène, 1, 393.  
 BAMBERGER (E.). Corps azoïques mixtes, 2, 635.  
 BANDROWSKI (E.). Act. des acides organ. bibasiques sur l'hydrazobenzène, 2, 67.  
 BARGER et PAPER. Dér. de l'o-xylène, 1, 487.  
 BARTH (L.) et J. SCHREDER. Fusion de l'hydroquinone avec NaOH, 2, 219.  
 BARTOLI et PAPASOGLI. Electrolyse des dissolutions de phénols par électrodes de C et de Pt, 2, 429.  
 BASLER (A.). Prod. de substitut. des β-lactones arom., 2, 485.  
 BAUER (R.-W.). Sucre provenant de l'agar-agar; nouv. ac. dér. de l'arabinose; classificat. des hydrates de carbone, 2, 331.  
 BAUMERT (G.). Act. du chlor. d'acétyl et de l'anhydr. acét. sur la lupinine, 2, 130. — Alcaloïde liquide du lupin, 2, 131.  
 BEAUGEY. Traitement des minerais d'or à Zalathna, 1, 600.  
 BÉCHAMP. Inactivité optique de la cellulose du coton, et pouv. rotat.

## B

- BACKUIS ROOZEBOOM. Sur div. hydrates, 1, 251.

- du coton-poudre des photogr., **1**, 611.
- BÉHAL. Synth. d'une acétone par un carbure acétylén., **2**, 195.
- BEHREND (Robert). Dérivés de l'urée, **2**, 467.
- BEILSTEIN et WIEGAND. Form. de l'ac. pyruvique, **1**, 431.
- BELLENOT. Voy. PERKIN.
- BENCKISER. Voy. NIETZKI.
- BENEDIKT (R.). Voy. WESELSKY (P.).
- BENEDICT et HAZURA. Morin, **2**, 315.
- BENEDIKT (H.) et JULIUS (P.). Nouv. bien de résorcine, **2**, 229.
- BEREND (L.). Diméthylquinoléine, **2**, 245. — Diméthylquinaldine, **2**, 249.
- BERGER. Ption de la phénylcyanamide, **1**, 42. — Action de l'acétamide sur la phénylcyanamide, **2**, 123.
- BERJU (G.). Dérivés de l'amidoazobenzène, **2**, 300.
- BERLINERBLAU (J.). Act. de  $CyCl$  sur  $o$  et  $p$ -amidophénol, **2**, 412.
- BERNHART (C.). Voy. W.-H. PERKIN.
- BERNHEIMER (O.). Spartéine, **1**, 143.
- BERNTSEN. Bleu méthylène et corps anal., **1**, 563. — Juglon, **2**, 388.
- BERNTSEN et TRAUBE. Butylacridine et ac. acridyl-benzoïque, **2**, 472.
- BERTHELOT. Travaux de DESSAIGNES, **1**, 145. —  $PhFIP$ , **1**, 230. — Principe du travail maximum, **1**, 265. — Origines de l'alchimie, **1**, 385. — Neutralité chim. des sels; empl. des mat. color. pour doser les ac., **1**, 530. — Vitesse de propagat. de la détonat. dans les mat. explosives, **1**, 536. — Idées des alchimistes, **1**, 538. — Act. de Br. sur  $HCl$  et les chlor., **1**, 545.
- BERTHELOT et GUNTZ. Absorpt. de  $Cl$  par  $C$ ; combin. de  $Cl$  avec  $H$ , **1**, 259.
- BERTHELOT et VIEILLE. Nouv. méth. pour mesurer la chal. de combust. de  $C$  et des subst. organ., **1**, 262.
- BERTHELOT et WERNER. Substit. bromées, **1**, 148. — Chal. de neutral. des phénols polyatom., **1**, 539. — Substit. bromées des mêmes phénols, **1**, 543.
- BERTONI et TRUFFI. Ethérifical. par double décomposition, **2**, 275.
- BÉVADE. Solubilité de  $CO^2Li^2$ , **1**, 123.
- BIEL. Pétroles russes, **2**, 54.
- BISCHOFF (C.) et C. RACH. Dériv. nouveaux de l'ac.  $o$ -nitrobenzoïque, **2**, 491.
- BLANK (A.). Voy. L. KNORR.
- BLATTNER. Décompos. de  $SO^4$  ( $AzH^4$ )<sup>2</sup> par  $SO^4Na^2$ , **2**, 451.
- BLOCHMANN. Empl. de phénolphtaléine pour dos.  $CO^2$ , **1**, 423.
- BLOEM (F.). Voy. BAAYER.
- BLUMLEIN (F. O.). Act. du méthylbzoyle bromé sur les amides, **2**, 6. — Ac. phthaliques bromés, **2**, 6.
- BODEWIG. Voy. LA COSTE.
- BOETTGER. Polysulfures de  $Na$ , constit., **1**, 329. — Act. de  $S$  sur mercaptide de  $Na$ , **1**, 338. — Sures d'éthyle, **1**, 339.
- BOGOMOLETZ. Sépar. de  $Sr$  avec **1**, 126.
- BOHN et HEUMANN. Azophénols, 395.
- BORNEMANN (E.). Préparat. des al. arom. par le procéd. d'Eb. dériv. de l'aldehy. métalloluique, 288.
- BOSSHARD (E.). Voy. SCHULZE.
- BÖTTINGER (G.). Dér. pyridique, 140. — Act. de Br sur l'ac. p. tritarique, **1**, 348. — Tannin de corée d'Hemlock, **1**, 431. — Aniline sur l'ac. pyruvique, **1**. — Ac. tanniques, **2**, 149. — digallique, **2**, 214.
- BOUCHARDAT (G.). Solidific. du g. chlorhydrique, **1**, 613.
- BOUCHARDAT (G.) et J. LAFONT. sence de citron, **2**, 460.
- BOURQUIN (A.). Act. de  $ZnCl^2$  sur aldehydes salicyl. et  $p$ -oxyben, 486.
- BOUSSINGAULT. Voy. DAMOUR.
- BOUTLEROFF. Voy. RIZZA.
- BOUTLEROFF et RIZZA. Azarob, 114.
- BRASS (W.). Voy. O. WALLACE.
- BRAUNS (F.). Act. de l'aniline et la toluidine sur la nitro- $\beta$ -néquinone, **2**, 339.
- BRIEGER. Alcal. de la putréfaction, 392.
- BRUX et KOENLEIN. Échange des gènes entre les combin. organ. inorgan., **2**, 62.
- BROEGGER et FLINK. Forme et de  $Gl$ , **1**, 561.
- BRUNEL.  $\beta$ -éthyl-naphtaline, **2**.
- BRUNNER et KRAEMER. Ac. azob. nol-sulfonés; leur rapport avec color. de Liebermann, **2**, 36.
- Act. de l'eau régale à base de sur comp. organiques, **2**, 3.
- Azorésorcine et azorésorufin, 473.
- BUCHKA (K.). Hématoxyline et line, **1**, 397.
- BULOW (C.). Voy. L. KNORR.
- BURCKHARDT (R.). Voy. G. LUN.
- BURGER (J.). Voy. F. KRAFFT.

## C

- CABELLA (A.-G.). Dér. de l'ac. phénylcinnamique, **2**, 292.
- CALM (A.). Voy. Max PHILIP.
- CALMELS. Constit. de comp. élém. du cyanogène, **1**, 82. — Act. des iod. alcool. prim. sur le fulminate d'Ag, **1**, 619.
- CANZONERI et OLIVERI. Ac. pyromuciques mono et di bromés; prod. de la distillat. sèche de leurs sels d'ammonium, **2**, 307.
- CANZONERI et SPICA. Act. de  $ZnCl^2$  sur éther acéto-acét. et amides grasses, **2**, 274. — Condens. de l'acétone et de l'oxyde de mésityle avec amides grasses, **2**, 280.
- CARNELLEY (Th.). Couleur des combin. chim. considérée comme une fonction des poids atomiques des éléments constitutifs, **2**, 430.
- CANOT. Compos. et qual. de la houille, **1**, 60. — Origine et distrib. de Ph dans la houille et le cannel-coal, **1**, 63. — Alliage de Cu et Mn de MANHES, **1**, 338.
- CAVAZZI (A.). Act. du  $PH^3$  sur  $BiCl^3$ ; nouv. comp. de Bi, **2**, 261.
- CAZENEUVE (P.). Camphres chlorobromés; form. d'ac. camphique, **2**, 115. — Sulfo de fuchsine dans les vins, **2**, 611.
- CAZENEUVE et LIROSSIER. Propr. réductr. du pyrogallol, **2**, 110.
- CAZENEUVE et MOREL. Étude cristallogr. sur dér. mono-et bi-substitués du camphre, **2**, 161.
- CERESOLE (M.). Benzoyl et isonitrosobenzoylacétone, **2**, 525.
- CERESOLE et KOCKERT. Ac.  $\alpha$ - $\beta$ -diisonitrosobutyrique, **1**, 568.
- CHANCEL (G.). Réaction caractér. des alc. secondaires, **1**, 614.
- CHANCEL et L'ARMENTIER. Réact. de  $CS^2$  et sa solubil. dans  $H^2O$ , **1**, 610. — Hydrate de  $CHCl^3$ , **1**, 614.
- CHAUTARD (P.). Voy. de CLERMONT.
- CHÉCHOUKOFF. Act. d' $HCl$  conc. sur le chlor. d'isobutényle; act. de Cl sur le pseudobutylène, **1**, 112. Voy. LWOFF. — Act. de Cl sur div. butylènes, **1**, 127.
- CIAMICIAN et DENNSTEDT. Act. des anhydr. acét. et benz. sur le pyrrol, **1**, 143. — Act. de l'hydroxylamine sur le pyrrol, **1**, 144. — Acétylpyrrol et pseudoacétylpyrrol, **1**, 204.
- CIAMICIAN et SILBER. Dér. du pyrrolle, **1**, 206. — Synth. du pyrrolle, **1**, 396. — Dér. de la succinimide, **1**, 476. — Ac.  $\alpha$ -carbopyrrolrique, **2**, 334. — Act. des hypochlorites et hypobromites alcalins sur le pyrrol, **2**, 463. — Ac.  $\alpha$ -carbopyrrolrique, **2**, 464.
- CKIANDI-BEY. Prop. antisept. de  $CS^2$ , **1**, 562.
- CLAISEN (L.) et PONDER (A. C.). Condensat. des acétones avec aldéh. arom. et furfuro, **1**, 137.
- CLASSEN (A.). Dosages électrolytiques, **2**, 268.
- CLAUS et HOWITZ. Dér. alcooliques de l'aniline, **2**, 338.
- CLAUS et RICHTER. Act. de  $PCl^3$  et de  $Ph^4O^4$  sur phénylamine et naphtylamine substituées, **2**, 479.
- CLAUS et STEGELITZ. Rech. sur les produits d'addit. de la quinoline avec les éthers alcooliques, **2**, 561.
- CLERMONT (de) et CHAUTARD (P.). Iodacétone, **1**, 614.
- CLÈVE. Act. de  $H^2O^2$  sur les hydrates des terres rares, **1**, 53. — Samarium, **1**, 162. — Compos. du didymium, **1**, 359.
- CLOEZ. Modific. de l'appar. de Tissandier, **1**, 102.
- COBENZL. Voy. SCHMITT.
- COLLIN. Voy. NOELTING.
- COLORIANO. Anal. de la staurotide, **2**, 97, 427.
- COLSON. Alcools dér. des xylènes, **1**, 6.
- COLSON et GAUTIER (Henri). Act. de  $PCl^3$  sur carb. arom., **1**, 1; **2**, 577-578.
- COMBY (A.). Phényl, thiényl-acétones, **2**, 551.
- COMSTOCK et KÖNIGS. Alcaloïdes du quinquina, **2**, 239.
- CONRAD et GUTHZEIT. Act. de l'ac.  $\alpha$ - $\beta$ -dibromo-propionique sur le malonate d'éthyle, **2**, 151.
- COTTON. Oxydat. de l'hydrate de chloral, **1**, 420.
- CRAFTS. Act. de Br. sur les méthylbenzines, **1**, 2. Voy. FRIEDEL.
- CRISMER (Léon). Emploi du chromate neutre de potassium pour la prépar. de solutions titrées d'iode, **2**, 516. — Dos. du fer et des sels stanneux par le chromate de potassium, **2**, 518. — Div. applications de la paraffine liquide, **2**, 520.
- CURATOLO (T.). Deux ac. sulfonés de la phényl-coumarine, **2**, 297.
- CURTJUS. Dér. diazoïques et diazoamides de la série grasse, **2**, 56. — Réact. génér. des ac. amidés de la



série grasse, **2**, 58. — Synth. de l'ac. hippurique et de ses éthers; acide acéturique, **2**, 380.  
**CZARNOMSKI** (von). Voy. **WERNER KELSE**.

## D

**DACCOMO**. Voy. **GUARESCHI**.  
**DAFERT** (F.-W.). Format. de la mannite au moyen de la glucose et de la lévulose, **1**, 277.  
**DAMKÖHLER** (H.). Voy. **R. OTTO**.  
**DAMOUR**. Sel ammoniac iodifère naturel, **1**, 129.  
**DAMOUR** et **BOUSSINGAULT**. Transform. des obsidiennes, **1**, 307.  
**DAMSKY**. Voy. **GOLDSTEIN**.  
**DAVIDOFF** (O.). Correspond. russe, **1**, 108, 247, 380.  
**DEBRAY** et **JOANNIS**. Décompos. de CuO par la chal., **1**, 78. — Oxydat. de Cu, **1**, 603.  
**DEMARÇAY**. Prépar. de PhFP, **1**, 353.  
**DENARO** (A.). Ether vinylméthylque dichloré, **2**, 277.  
 — Voy. **OLIVERI**.  
**DENNSTEDT**. Voy. **CIAMICIAN**.  
**DESSAIGNES** (Victor). Notice sur sa vie, **1**, 145-146; liste de ses travaux, 147-148.  
**DIAGONOFF**. Appareil pour mesurer les chal. de combust., **1**, 258.  
**DIDIER**. Etude des combinaisons du cérium, **2**, 49-50.  
**DIETERLE** (W.) et **CARL HELL**. Acide adipique, **2**, 454.  
**DIVERS** et **IIAGA**. Hypo-azotites, **1**, 430.  
**DIVERS** et **KAWAKITA**. Constit. des fulminates, **1**, 404. — Prépar. du fulminate d'Ag., **1**, 406.  
**DIVERS** et **SHIMOSE**. Oxy sulf. de Se, **2**, 37. — Sélénio-chlor. de Se, **2**, 38.  
**DOEBNER** (O.) et **MILLER** (von). Bases quinaldiques, **2**, 394. — Homologues de la quinaldine, **2**, 398. — Acides quinaldine-carboniques, **2**, 555.  
**DONATH**. Emploi des résidus de fer-blanc, **1**, 132.  
**DRALLE**. Oxydat. de la purpurine, **1**, 344. — Hémotoxylène et brésiline, **1**, 397.  
**DREWS**. Voy. **GRAEBE**.  
**DUBOIS** et **PADÉ**. Essais sur les mat. grasses, **1**, 207; **2**, 187, 602-608.  
**DURKOPF** (E.). Hexahydrure d'aldéhyde, **2**, 249.  
**DUVILLIER** (El). Ac. diéthylamido- $\alpha$ -

butyr. et  $\alpha$ -éthylamidop  
 615.

**DYSON**. Anal. des eaux d

## E

**ECKSTRAND**. Dioxyrétist  
**ECKSTRAND** (A. G.). Oxy  
 talique, **2**, 632.  
**EFFRONT** (J.). Isobutyl-  
 nes isomériques, **1**, 3  
**EHRENBERG** (A.). Fulmi-  
 cure, **2**, 230.  
**EYKMAN** (J. F.). Consti  
**2**, 459.  
**EINHORN**. Prépar. de l'a-  
 que o-nitrée, **1**, 345.  
**EINHORN** (A.) et **G. PRA**  
 rificat. des trois aci  
 nyl- $\beta$ -lactiques isomér  
**ELBS** (K.). Réact. du  
 thane bromé, **1**, 505.  
 des du triphénylméth  
**ELBS** (K.) et **E. LARSEN**.  
 nylacétone, **2**, 497.  
**ELION** (H.). Ether méthyl-  
 lacéthyl-sodacétiques,  
 tion du bisulfite de N  
 acétoacétique et ses d  
 diacétyl et éthyldiacéty  
 523.  
**EMERSON-REYNOLDS** (J.).  
 tific. de la galène;  
 laire de PbS, **2**, 51.  
**ENGEL** (C.). Hydrocarb  
**1**, 608. — Nouveau car  
 de Mg, **2**, 355. —  
 bonate de K sur les carl  
 et acide de Mg, **2**, 35.  
 focyanate de guanidine  
 roglycolate de plomb,  
 le cyanacétate de mang  
 — Production de l'ozon  
 tion lente du phospho  
**ENGEL** et **VILLE**. Dos. d  
 bicarbon. par liq. titré  
 Dos. alcalimétriques a  
 indicateurs, **2**, 441.  
**ENGLER** (C.). Explosion  
 sières, **2**, 442.  
**ERDMANN** (H.). Act. d'A  
 phénylisocrotonique, **1**  
 stit. de l'ac. phénylpa  
 624.  
**ERRERA** (G.). Action de  
 du camphre et dérivé  
 cuminique, **2**, 295.  
**EVANS** (Franklin) et **W. B**  
 bin. haloidiques du s  
 429.

## F

- FAVORSKY.** Condensat. des crotonylènes, **1**, 112.
- FERNANDEZ (P.).** Ac. arsénio-vanadique, **2**, 198.
- FISQUIER (Albin).** Pile à gaz et synth. chim. provoquées par l'effluve électr., **1**, 74.
- FILETT.** Ether amylique et préparat. de l'alcool cuminique, **2**, 510.
- FISCHER (B.).** Diazoamidobenzine, **1**, 480.
- FISCHER (Em.).** Ac. urique, **1**, 401. — Phénylhydrazine comme réactif des aldéh. et des acétones, **1**, 574. — Combin. de la phénylhydrazine avec les sucres, **1**, 624. — Triacétonamine et homologues, **2**, 382. — Acide urique, **2**, 408.
- FISCHER (O. W.).** Deux combin. organ. de Sn, **2**, 123. — Diquininolytes, **2**, 125. — Voy. Z. H. SKRAUP.
- FISCHER (Em.).** et HESS (O.). Dér. de l'indol, **1**, 511.
- FISCHER (E.)** et KOCH (H.). Triméthylène-diamine, **2**, 385.
- FISCHER (O.)** et KÖRNER (G.). Dér. de l'ac. quinoleine-*m*-carboné, **2**, 245.
- FISCHER** et KOERNER. Dér. violets du triphénylméthane, **1**, 190. — Nouv. mode de format. de l'acridine, **1**, 406.
- FISCHER (G.)** et van Loo. Mode de form. de la quinoleine, **2**, 246.
- FISCHER** et RENOUF. Oxypyridine retirée de l'ac. pyridine-sulfoné; dér. de la quinoleine et de la pyridine, **2**, 243. — Dér. de l'*o*-oxyquinoleine, **2**, 392.
- FISCHER (O.)** et SCHMIDT (C.). Condensat. des bases aromat. av. les aldéh., **2**, 233.
- FISCHER (O.)** et WILLMACK (C. A.). Ac. *p*-quinoleine-sulfoné et homolog., **1**, 347.
- FISTCHENKO.** Act. des hydrac sur l'oxyméthylène; Act. des comp. organométall. sur l'oxyméthylène et les alcools, **1**, 112.
- FITZ.** Fermentat. par schyzomycètes, **1**, 393.
- FLESSA (R.).** Dér. de la naphthaline, **2**, 299.
- FLINK (G.).** Voy. BRÆGGER.
- FOCKE (H.).** Sépar. de la strychnine et de la morphine d'av. les graisses animales, **2**, 562.
- FÖLSING.** Act. d'HBr sur éthers des acides-alcools, **1**, 279. — Points d'ébullit. des éth. éthyglycoliques et salicyl., **1**, 280.
- FORCRAND (de).** Glyoxal-bisulfite d'AzH<sup>3</sup>, **1**, 370.
- FORRER (C.).** Dér. de l'aldéh. phénylacét., **2**, 67.
- FOSSEK (W.).** Act. de PCI<sup>3</sup> sur les aldéhydes; synth. d'alcools diatomiques, **1**, 25. — Ac. oxyphosphiniques, **2**, 326.
- FRANCHIMONT.** Act. d'AzO<sup>3</sup>H sur diff. corps azotés, et sur acides bibasiques, **2**, 456. — Réduct. de la nitrodiméthylamine, **2**, 458.
- FRANKLIN EVANS** et RAMSAY. Combin. haloïd. de Se, **1**, 429.
- FRANKSEN (A.).** Dér. de l'amidopropylbenzine, **2**, 285.
- FREUND.** Ac. malon. et tartronique, **1**, 569.
- FRIEDEL.** Notice sur la vie et les travaux de Ad. WURTZ (n<sup>o</sup> supplément.); action de H. sur TiCl<sup>4</sup>, **1**, 307. — Réponse à M. Troost, **1**, 369.
- FRIEDEL** et CRAFTS. Act. de CH<sup>3</sup>Cl sur toluène, **1**, 50. Act. de CS<sup>2</sup> sur le chlor. de benzyle, **1**, 53. — Act. décompos. d'AlCl<sup>3</sup> sur div. carb., **1**, 196. — Prépar. des méthylantracènes, **1**, 197. — Act. de CH<sup>3</sup>Cl sur *o*-dichlorobenzine, **1**, 305. — Séparat. des hydrocarb., **1**, 529. — Form. d'antracènes méthylés, **2**, 97.
- FRIEDEL** et SARASIN. Product. de CO<sup>2</sup>Ca cristall., **2**, 50.
- FRIEDLANDER (A.).** Form. du cyanure de paramidobenzyle, **1**, 300.
- FRIEDLANDER** et GOHRING. Aldéh. *o*-amidobenzoïque, **1**, 631.
- FRISCHE (Paul).** Dér. nitrés de l'éth. *p*-crésyle-benzylrique, **2**, 126.
- FRITSCH (P.).** Voy. BAAYER.
- FRÖHLICH (E.).** Dér. de la benzopsoudocumidine, **2**, 494.
- FRÖHLICH (O.).** Act. de Br sur AzO, **2**, 199. — Dér. de la pseudocumidine, **2**, 235.

## G

**GABRIEL (S.).** Produits de condensat. obtenus au moyen de l'anhydr. phthalique, **2**, 563. — Dér. du phthalacène, **2**, 565. — Constitut. de l'ac. phthalylacétique, **2**, 508. — Act. de l'ac. sulfurique sur l'acide acétophénone-*o*-carbonique, **2**, 570.

**GARZAROLLI-THURNLACKH (C.).** Act. de

- $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^3)^2$  et  $\text{Zn}(\text{CH}^3)^2$  sur aldéh. chlorées, **1**, 138.
- GARZAROLLI-THURNLACKH et POPPER. Act. du zinc-propyle et du zinc-isobutyle sur le butylchloral, **1**, 140.
- GASTOROWSKI. Voy. MERZ.
- GATTERMANN et HAGER. Act. de  $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}^2$  sur la nitraniline et la nitrotoluidine, **1**, 496.
- GAUTIER (A.). Mat. color. des vins, **1**, 2. — Leucomaines, **1**, 158. — Act. physiol. des carbylaminés, **1**, 193. — Bases dér. de la décompos. des albumines, **1**, 196. — Digest. gastrique et pancréatique, **1**, 258. — Leucomaines, **1**, 465. — Prés. d'alcaloïdes dans les urines patholog., **1**, 466. — Constit. des albumin. et transform., **1**, 577-597. — Hydrodologie, **2**, 1, 2. — Anal. d'un échantillon de  $\text{SO}^4\text{Mg}$  anhydre de l'Aude, **2**, 417. — Hydrodologie, **2**, 577. — Act. de l'eau sur les albuminoïdes, **2**, 578.
- GAUTIER (A.) et ETARD. Prod. de la putréfact. animale, **1**, 258.
- GAUTIER (A.) et MOURGUES. Alcaloïdes de l'huile de foie de morue, **1**, 466.
- GAUTIER (Henri). Voy. COLSON. — Méthylbenzoyle-chloré, **1**, 602.
- GAY (Jules). Absorption d' $\text{AzO}$  par les sels ferreux, **2**, 175.
- GERHARDT (Willibald). Pptés des amines secondaires, **2**, 206.
- GEIGY. Voy. KÖNIGS.
- GENSKEN (U.). Voy. MICHAELIS.
- GEUTHER. Combin. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , **1**, 328. — Oxyulfures de Ca, **1**, 330. — Nouv. éther phosphorique, **2**, 143. — Affinités du carbone, **2**, 278. — Act. de l'hydrate de plomb et de  $\text{Ag}^2\text{O}$  sur  $\text{Na}^2\text{S}^2$  et l'hyposulfite de sodium, **2**, 431.
- GIRARD (J. de). Act. de  $\text{PhH}^2\text{I}$  sur oxyde d'éthylène, **2**, 459.
- GIRAUD (H.). Act. d' $\text{AzH}^3$  sur les solut. des sels de K, **1**, 552.
- GLADSTONE et TRIBE. Pption du gaz des marais, **1**, 338.
- GLOCK. Voy. LIEBERMANN.
- GNEHM (R.). Chloraldéh. benz. et indigo chloré, **2**, 45.
- GODEFROY (l'abbé). Act. de  $\text{MnO}^4\text{K} + \text{Cl}$  sur alcool, **1**, 5. — Hydrates de  $\text{Cr}^2\text{Cl}^2$ , **1**, 193-229-354. — Dér. chlorés de l'oxyde d'éthyle et d'éthylène, **2**, 1.
- GOHRING. Voy. FRIEDLANDER.
- GOLDSCHMIDT. Nitrosophénols, **1**, 298. — Carvol, **2**, 47. — Nitrosophénols, **2**, 543.
- GOLDSCHMIDT (H.) et SCHMIDT. Nitrosophénols, **2**, 241. — Sonaphthols, **2**, 379.
- GOLDSCHMIDT (H.) et ZURRER. Rech. sur le camphre, **2**, 3.
- GOLDSTEIN et DAMSKY. Capill. 251.
- GOLOUBEFF. Eau de la Néva, — Act. de  $\text{C}^2\text{H}^2\text{I}$  sur azo d'Ag, **1**, 125. — Réduct. d. nitrobenzyle, **1**, 128.
- GORGEU. Act. de  $\text{SiO}^2$  sur l'alcal., **1**, 258.
- GOSSIN. Distill. du lactate d. **1**, 49. — Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  s. **1**, 98.
- GOUSSIEROWSKI et MERZ. P. nitriles et ac. carboxylés e d'amines arom., **1**, 335. form. des alcools gras e **1**, 474.
- GOWAN (G.-M.). Dér. de l'ac. sulfonique et du chlorure rométhylsulfonique, **2**, 323.
- GRAEBE (G.). Anthraquinol. 286. — Rech. de Az dans i ganiques, **2**, 267. — For. de l'acridine, **2**, 332. — Pht. phtalide; leur réduction, **1**, 2, 80.
- GRAEBE et DREWS. Diniro- **2**, 80.
- GRAEBE et PICTET. Méthyl-p. **2**, 335.
- GRAEBE et TSCHOKKE. Anh. phtalique, **2**, 70.
- GRANDEAU. Oxyde de cérium **2**, 49.
- GRANDVAL (A.) et H. LAM. rap. de l'ac. nitrique, **2**.
- GREENE. Dioxéthyl-méthylène de  $\text{CH}^2\text{Cl}^2$ , **1**, 81.
- GRIESS. Introduct. du gro zoïque dans des comp. par — Comp. diazoïques, **1**, 1.
- GRIMAUZ. Présent. d'un i Wurtz et Henninger, **2**, 1.
- album. et corps colloïdaux.
- GRODZKI (M.). Présence de l. lactone dans ac. pyrolig. 276.
- GROVES (E.).  $\beta$ -naphtoquin. 144.
- GUARESCHI et DACCOMO. chloro et bromo-nitrées, **2**.
- GUCCI (P.). Séparat. de Cu. 267.
- GUILLEMIN (G.). Alliages e Cu, **2**, 431.
- GUMPERT (Fr.). Décompos. zonitrile par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  fumant.
- GUNTER (E.). Acides brom. xylïques, **2**, 369.

GUNTZ. Voy. BERTHELOT.  
GUTHZEIT. Voy. CONRAD.

## H

- HAASS (R.). Peroxydes des métaux du groupe magnésien, **2**, 199. — Inflammation des mat. végétales sous l'action de l'ac. nitrique, **2**, 453.
- HABERMANN. Eth. diéthyl. de l'alizarine, **1**, 92. — Sels basiques, **2**, 121. — Acétone-hydroquinone, **2**, 534.
- HABERMANN et HONIG. Act. de l'hydrate cuivrique sur qqes sucres, **1**, 24.
- HAGA (Tsmemasa). Voy. DIVERS.
- HAGER. Voy. GATTERMANN.
- HAITINGER et LIEBEN. Ac. chélidonique, **1**, 488.
- HALLER (S.). Act. de l'alcool sur sels diazoïques, **2**, 473.
- HANNSEN (A.). Dérivé de la brucine; rech. sur la brucine, **2**, 575, 576.
- HARRIOR. Ppton de  $H^2O^2$  pure, **1**, 195. — Decomposit. des sels organ. de chaux en présence de  $CaO$ , **1**, 417. — Pptés d' $H^2O^2$ , **1**, 468.
- HANTSCH (A.). Constit. de la pyridine, **2**, 242.
- HARPE (de la). Déplacem. de  $SO^4H^+$  par  $HCl$ ; dos. des ac. non volatils; réact. d' $AzH^4HS$  sur  $BaCl^2$ , en prés. d'hyposulfites, **1**, 193.
- HAPP. Ac. p-quinoléine-sulfoné, **1**, 288.
- HASENCLEVER (R.). Fabric. de la soude en Allemagne, **2**, 270.
- HAUTEFEUILLE et PERREY. Oxychlorures d'aluminium, **2**, 433.
- HAZURA (C.). Voy. R. BENEDIKT. Voy. H. WEIDEL.
- HEHNER (O.). Anal. de la cire d'abeilles, **2**, 53.
- HELL (C.). Voy. DIETERLE. Méthode pour établir le poids moléculaire et l'atomicité des alcools primaires supérieurs de la série grasse, **2**, 528.
- HELL et KERRER. Act. de Br. sur ac. lévulique, **2**, 389.
- HELL et RITTER. Act. des hydrac. sur essence de semen-contra, **2**, 372.
- HELL et STURCKE. Essence de semen-contra, **2**, 461.
- HÉMLIAN et SILBERSTEIN. Triphényl-amidométhane et corps analogues, **1**, 118-120.
- HENNINGSEN. Voy. WURTZ.
- HENRY (Louis). Iod. de propargyle, **1**, 433. — Solubil. dans la série oxal., **1**, 615. — Fusibil. dans cette série, **1**, 616. — Dér. hal. de substit. de l'ac. propion, **1**, 617. — Nitriles pyrotartr. et succinique normaux, **1**, 617. — Amides oxalo-adipiques, **1**, 618. — Dérivés méthyléniques; volatilité des nitriles oxygénés et chlorés, **2**, 454-455. — Dér. haloides prim. de l'éther ordinaire, **2**, 458.
- HENTSCHEL (W.). Notes diverses, **2**, 336. — Préparat. : 1° du cyanate de phényle; 2° d'anhydrides acides; 3° de l'ac. chloracétique; 4° de l'urée; 5° act. de  $SO^4H^2$  sur la carbanilide.
- HERZFELD (J.). Dér. de la toluquinoléine, **2**, 245, 557.
- Hess (O.). Voy. FISCHER (Em.).
- HESSE (O.). Ecorce et alcaloïdes de *Remijia purdieana*, **2**, 88. — Quinine et homoquinine, **2**, 131.
- HEUMANN. Voy. BOHN.
- HILL. Act. des alcalis sur l'ac. mucobromique, **1**, 190.
- HILL (H.) et STEVENS (Ed.). Ac. mucophényloxybromique, **2**, 505.
- HINSBERG. Quinoxalines, **1**, 289.
- HJELT (E.). Fluorescénine pyrotartr., **2**, 39.
- HOCK. Voy. TRAUB.
- HOFFMANN (A.-W.). Ac. de Br en solut. alcaline sur les amides, **2**, 251. — Act. d' $AzH^4Cl$  sur le glycol, **2**, 373. — Act. de l'éthyl et de l'amylamine sur chlorure d'éthylidène, **2**, 374. — Réaction des bases pyridiques, 374; chlorophosphure d'azote; amidotétraméthylbenzine et dér., 374, 375; transformat. des amines aromat. en éthers des phénols; transformat. des nitriles par Br en solut. alcaline; dinaphtyl-sulfone, **2**, 376. — Ac. caféique de la ciguë; acétodiamine, 377.
- HOFFMANN (C.). Ac. bismuthique, **1**, 130.
- HOFFMANN (R.). Voy. L. RUGHEIMER.
- HOMOLKA (B.). Voy. A. BAEYER.
- HONIG. Voy. HABERMANN.
- HOOKE (S.-C.). Voy. FR. JAPP.
- HOUPOTSKY. Act. de Cl sur le tétraméthyléthylène, **1**, 113.
- HOUSSEAU (A.). Dos. rapide de l'azote total, **2**, 435.
- HOWARD (W.-C.). Thébaïne, **2**, 87.
- HOWITZ. Voy. A. CLAU.
- HUBNER et SCHÜPPHAUS. Formanhydro-isodiamidotoluène, **2**, 532.
- HUEBNER (R.). Dér. de l'ac. iséthionique, **2**, 40. — Dér. de l'ac. phénylsulfon., **2**, 43.
- HUEBNER (H.), TÖLLE (A.) et ATHEN-

- STAEDT (W.). Act. de la diméthyl-*p*-toluidine et de la diméthylaniline sur  $C^6H^4Br^2$ , **2**, 133.  
 HUETLIN (E.). Voy. C. WILLGERODT.  
 HUFSCHMIDT (F.). Sépar. d'As d'avec Sn et Sb, **2**, 267.  
 HUMPIDGE (T.-S.). Déplacement de Cl par Br dans AgCl, **2**, 429.

## I

- ILINSKI. Act. d' $AzH^3$  sur nitro-s-naphtols, **1**, 345.  
 IMMENDORF. Voy. ANSCHUTZ. Pption du bornéol av. le camphre, **2**, 136.  
 ISCHELZOFF. Onde explosive, **1**, 124.  
 ISTRATI. Ethylbenzines chlorées, **1**, 353.

## J

- JACOBSEN (O.). *o*-xylidine, **1**, 342. —  
 Ac. *o*-toluïques nitrés, **1**, 346. —  
 Anal. de l'ac. benzoïque, **2**, 52. —  
 Impuretés de l'acide benzoïque sublimé provenant du benjoin de Siam, **2**, 538. —  
 Constit. des ac. benzino-tétracarboniques, **2**, 635.  
 JACQUEMIN (Georges). Pption de Cy par voie humide: dos. de Cy mél. a d'autres gaz, **1**, 556, 557.  
 JAHNS. Huile éthérée de *thuis occidentalis*, **1**, 41.  
 JAMES (J.-W.). Act. de Cl sur le sulfo-cyanate d'éthyle, **2**, 328.  
 JANNASCH (P.). Monobromo-*p*-xylène, **2**, 495.  
 JAPP (F.) et HOOKER (S.-C.). Act. combin. des aldéh. et d' $AzH^3$  sur le benzyle, **2**, 311.  
 JEAN (Ferd.). Nouv. mode d'essai des mat. tannifères, **2**, 183.  
 JOANNIS. Voy. DEBRAY.  
 JOLY. Saturat. de  $PhO^4H^2$  par les bases; act. de l'ac. borique sur quelques réactifs colorés; hydrate cristall. de  $PhO^4H^2$ , **1**, 606-607. —  
 Prépar. de l'ac. arsénique, **2**, 433.  
 JÖRGENSEN (S.-M.). Combin. ammonio chromiques, **2**, 201.  
 JULHE. Durciss. du plâtre, **1**, 608.  
 JULIUS (P.). Voy. BENEDIKT.  
 JUNG (O.). Voy. WILL.  
 JUNGLEISCH. Notice sur les origines de l'alchimie, par M. BERTHELOT, **1**, 385.

- KÖRNER. Voy. FISCHER.  
 KOHN. Voy. NÖRLTING.  
 KOHNSTEIN (H.). Dos. de  $\text{SO}^4\text{H}^+$  libre dans le vinaigre, 2, 437.  
 KOHNSTEIN et SIMOND. Anal. des mat. tannantes, 2, 437.  
 KÖLLIKER. Voy. WALLACH.  
 KOLOTOFF. Act. des amines sur l'oxyméthylène, 1, 112.  
 KÖNIGS et GEIGY. Dér. de la pyridine, 1, 291.  
 KONOVALOFF. Voy. MENCHOUTKINE. Dissolut. des liq. non sépar. par distill., 2, 32.  
 KORN (O.). Dérivés de la nitro- $\beta$ -naphthoquinone, 2, 539.  
 KÖRNER (G.). Voy. O. FISCHER.  
 KRAEMER. Voy. BRUNNER. Mat. color. des phénols, 2, 370.  
 KRAFFT (F.). Alcool cétylique et ac. cétylacétique, 2, 205. — Homologues élevés de l'acétylène, points de solidificat. considérés comme températures de comparaison, 2, 540.  
 KRAFFT (F.) et J. BURGER. Homologues élevés du chlorure d'acétylène, 2, 522.  
 KRAUT (C.) et YORK SCHWARTZ. Hipparaffine, 1, 136.  
 KRIS (H.). Voy. V. MEYER. Nitration de dér. du thiophène, 2, 213.  
 KRETSCHY (M.). Ac. cynurénique, 1, 91.  
 KRONFELD (E.). Oximido et diimidonaphtol; dér. bromés de ce dern., 1, 499.  
 KRUGER (P.). Voy. F. TIEMANN.  
 KRUKENBERG (C.-F.-W.). Cornéine, 2, 387.  
 KRUSS (GERH.). Oxydes supérieurs de Cu, 2, 200. — Nouv. mode de préparation des nitriles, 2, 209. — Combin. sulfurées du molybdène, 2, 366.  
 KUHN (B.). Act. de l'isocyanate de phényle sur comp. amidés, 2, 484.  
 KUMPF (G.). Chlor. et iod. de benzyle nitrés; éthers phéniques, 1, 523.  
 KUPFERSCHLAGER (Is.). Purificat. de  $\text{SO}^4\text{H}^+$  et prépar. d' $\text{AzO}^4\text{H}^+$ , 2, 353.  
 KUTSCHEROFF. Act. des carb. acétyléniques sur  $\text{HgO}$  et sels de Hg, 1, 284.  
 LACH (B.). Aldoximes, 2, 211.  
 LACHOWICZ (B.). Nouv. mode de formation des anhydrides acides, 2, 69. — Substitution successive des atomes du chlore par des atomes d'hydrogène dans les acétones, 2, 524.  
 LA COSTE et BODEWIG. Chloroquinoléine, 2, 248.  
 LADENBURG. Synth. de la pipéridine, 1, 191. — Maniement de  $\text{Cl}^4\text{O}$  dans les cours, 1, 252. — Synth. des homol. de la pipéridine, 1, 293. —  $\alpha$ -isopropylpipéridine, 2, 328. — Bases pyridiques et pipéridiques de synthèse, 2, 561.  
 LADENBURG et ROTH. Belladonine, 1, 255. — Identité entre la pipéridine synthét. et la pipérid. natur., 1, 293.  
 LADENBURG et SCHRADER. Isopropylpyridines, 2, 249.  
 LAFON (PH.). Nouv. réact. de la digitaline, 2, 18.  
 LAFONT (J.). Voy. G. BOUCHARDAT. Essence de citron, 2, 400.  
 LAJOUX (H.). Voy. AL. GRANDVAL.  
 LANDOLT. Anhydride carbonique solide, 1, 187.  
 LANGER (J.). Ac. thiophène-sulfonés isomér., 2, 159.  
 LARSEN (E.). Voy. K. ELBS.  
 LAUN (W.). Alkines aromat., 2, 534. — Pipéripipropyl-alkine, 2, 535.  
 LE CHATELIER. Tensions de dissociat., 1, 53. — Caract. des combin. chim., 1, 196. — Product. des verres bulleux, 1, 308. — Loi de la solubil., 2, 97. — Sels basiques de chaux, 2, 418.  
 LECOQ de BOISBAUDRAN. Sépar. du thorium et du cérium, 1, 79.  
 LELLMANN (E.). Dér. de la naphthaline, 1, 341. — Chloronitrotoluène, 1, 633.  
 LEONE (T.). Saponificat. des cyanures de naphthyle, 2, 298.  
 LERCH (J.-U.). Ac. chélidonique, 1, 491.  
 LESER (G.). Dérivés de l'oxylène, 2, 368.  
 LEVALLOIS. Act. exercée sur la lum. polarisée par les solut. de cellulose dans la liq. de Schweitzer; rech. polarimétr. sur la cellulose, 1, 83. — Dos. des essences parfumées, 1, 562. — Pou. rotat. des solut. de cellulose dans la liq. de Schweitzer, 1, 613.  
 LEVINSTEIN (J.). Xylènes des goudrons de houille anglais et écossais, 1, 518.  
 LÉVY. Métall. de Cu par la méth. galloise, 1, 130.

- Hydrates de chlore, 1, 58. — Hydrates de  $\text{Cr}^3\text{Cl}^6$ ; hydrate de  $\text{CHCl}^3$ , 1, 194-195. — Urines diabétiques, liq. pour leur anal., 1, 257. — Act. de H sur  $\text{AgCl}$ , act. des alcalis sur le verre, 1, 308. — Rem. sur l'anal. des hydrates de  $\text{Cr}^3\text{Cl}^6$ ; présentat. de son *Traité* de chimie, 1, 355. — Hydrates alcalins, 2, 578-602.
- MAZZARA (G.). Préparat. du diamido-diphénylméthane; act. de l'acide nitreux et du diamidotriphénylméthane sur les phénols, 2, 576.
- MAZZARI et POSSETTO. Comp. azoïques et disazoïques du thymol, 2, 640.
- MÉDICUS. Acridine, 1, 288.
- MELDOLA (R.). Méth. pour recherch.  $\text{AzOH}$ , 1, 561. — Combin. azoïques second. et tertiaires, 2, 59.
- MÉLIKOFF. Ac. glycidiques, 1, 115-118.
- MENCHOUTKINE et KONOVALOFF. Décompos. et dissociat. des corps gazeux, 1, 120. — Décompos. des éth. amyliques, 1, 248. — Dens. de vap. des combin. amyliques tertiaires, 2, 198.
- MENDELÉEFF. Rapport entre le binôme de dilat. et la tempér. d'ébull. absolue, 1, 108. — Distill. du pétrole d'Amérique, 1, 109. — Propr. des solut. 1, 252. — Dens. de l'ac. sulfur. monohydraté, 2, 197.
- MENDELÉEFF et G. LUNGE. Densité de l'ac. sulfurique monohydraté, 2, 197.
- MENKE. Voy. LORING-JACKSON.
- MENOZZI (A.). Ac.  $\beta$ -oxyvalérique normal, 2, 276.
- MERLING (G.). Belladonine, 1, 349.
- MERMET. Lettre au secrétaire général, 1, 325.
- MERZ. Voy. GOUSIOROWSKI.
- MERZ et GASIOROWSKI. Transformat. des alcools gras en amines, 1, 474.
- METZGER. *p*-dibromoquinoléine, 1, 287.
- MEYER (Arthur). Lactosine, 1, 620.
- MEYER (V.). Constit. du chlor. de phtalyle et de l'antraquinone, 1, 477. — Dens. de vap. de  $\text{FeCl}^3$ , 2, 33. — Isomér. dans série du thiophène, 2, 158.
- MEYER (E. von). Act. du chlorocarbonate d'éthyle sur combin. organiques azotées, 2, 414.
- MEYER (V.) et KREIS (H.). Homologues du thiophène, 2, 212. — Corps qui accompagne le toluène du goudron, 2, 550.
- MEYER (Lothar) et K. SEUBERT. Analyse de gaz sous faible pression, 2, 441.
- MEYER (V.) et STADLER (O.). Anal. élém. des subst. sulfurées volat., 2, 34. — Mat. Color. dér. du pyrrol, 2, 71.
- MICHAEL (R.). Ac. carbo-pyridiques synth., 2, 146.
- MICHAEL (A.) et J.-F. WING. Ac. aspartique inactif, 2, 464.
- MICHAELIS (A.). Chlorure diacétonyl-phosphoreux et ac. diacétonyl-phosphinique, 2, 336.
- MICHAELIS et GENSSEN. Crésylstibines, 1, 508.
- MICHAELIS et SODEN. Oxyde de nitro et d'amido-triphénylphosphine, 1, 509.
- MICHLER et PATTINSON. Tétraméthylbenzidine, 1, 350.
- MIHAÏLOFF. Mat. color. animales, 1, 123. — Nouv. réact. des mat. albumin., 1, 124.
- MILLER. Voy. ARMSTRONG.
- MILLER.  $\alpha$ -naptokinone et dér. 1, 125.
- MILLER (von). Voy. O. DEBNER.
- MILLOT. Dos. de Zn, 1, 417.
- MIROPOLSKY. Impuretés de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  commerc., 1, 353.
- MOEHLAU (R.). Prépar. de l'hélianthine, 2, 308.
- MOISSAN. Trifluor. de phosphore, 1, 2. — Prépar. de l'ac. chlorochromique, 1, 6. — Prépar. de  $\text{SF}^6$  et de  $\text{PhFI}^3$ , 1, 353. — Act. de Cl, Br et I, sur  $\text{PFI}^3$ ; Form. de  $\text{PFI}^5$ , 2, 2.
- MONARI (A.). Nouv. acides sulfonés, 2, 507.
- MOORE. Sépar. de Zn et Ni, 1, 425.
- MOREL (J.). Voy. KLEIN. Voy. CASE-NEUVE.
- MORGAN (J.-M.). Dér. de l'ac. o-nitrocinnam. 1, 334.
- MOURGUES. Voy. GAUTIER (A.).
- MULLER (A.). Voy. ZIMMERMANN.
- MULLER. Chal. de form. des sels d'amines, 1, 213. — Act. de  $\text{CO}^2$  sur KCl en prés. des carbon. de différ. amines, 1, 578. — Act. des sels de K et Na sur les sels correspond. de tétraméthylammonium, 2, 191. — Chal. de combust. de quelques amines, 2, 608-611.
- MULLER-JACOBS. Préparat. de solut. aqueuses de  $\text{CS}^2$  et d'autres désinfectants par les sulfolates, 2, 445.
- MÜNTZ (A.). Oxydat. de l'iode dans la nitrification naturelle, 2, 432.
- MÜNTZ (A.) et AUBIN (E.). Comp. carbonés combustibles exist. dans l'atmosph., 1, 610.

- déh.-benzoïque en prés. de poudre de Zn, 1, 572-573. — Dér. de l'acétophénone-acéto-acétate d'éthyle, 1, 626.
- PABST. Anal. des mat. color. des vins, 1, 2. — Spectres d'absorpt. des mat. color. applic. à l'anal., 2, 50. — Jus de framboises, 2, 363.
- PADÉ. Voy. DUBOIS.
- PAGE (Alf.-G.). Chlorures inorgan. comme véhicule du chlore, 2, 63.
- PAHL (A.). Constit. de l'amidoisobutylbenzène, 2, 282.
- PALMER (G.-H.). Voy. C.-F. MABERY.
- PANASTOWITS (W.). Synth. de l'antraquinone, 1, 395.
- PAPASOGLI. Voy. BARTOLI.
- PAPE. Voy. BARGER.
- PARMENTIER. Voy. CHANCEL.
- PATTINSON (H.). Voy. W. MICHLER.
- PAUCKSCH (H.). Dér. des amidoéthylbenzènes, 1, 478.
- PAWLEWSKI (B.). Act. d'AlCl<sup>3</sup> sur un alcool gras et l'éther chloroxy-carb., 2, 39. — Carbonate d'éthyle et de phényle, 2, 543.
- PAWLINOFF (A.) et WAGNER (G.). Constitut. du furfurole, 2, 387.
- PECHMANN (von). Condensat. de l'ac. malique, 1, 567. — Synth. de la daphnétine, 1, 629. — Synth. de dér. pyridiques en partant de l'ac. coumalique, 2, 493.
- PECHMANN (von) et WELSH (W.). Condens. de l'ac. malique; form. de dér. pyridiques, 2, 492. — Nouvelles coumarines, 2, 628.
- PÉLIGOT. Pptes antisept. de CS<sup>2</sup>, 1, 563.
- PELLIZZARI (G.). Combin. d'AsH<sup>3</sup> avec sels ammoniacaux, 2, 259.
- PENFIELD. Prés. const. des alcalis dans l'émeraude, 1, 80.
- PERGER (von). Dos. de la morphine dans l'opium, 1, 43.
- PERKIN (jeune). Act. de C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>Br<sup>2</sup> sur les éth. acéto-acétique et benzoylacét., 1, 34. — Anneau triméthylénique, 1, 339. — Act. du dibromosuccinate d'éthyle sur le malonate d'éthyle, 2, 368. — Dérivés du triméthylène, 2, 538. — Voy. A. BAEYER.
- PERKIN (jeune) et BELLENOT. Ac. paranitrobenzoylacétique, 1, 29.
- PERKIN (W.-H.) et BERNHART (C.). Acide déhydracétique, 2, 250.
- PERREY. Voy. HAUTEFEUILLE.
- PETER (A.). Condensat. du thiophène avec les aldéhydes, le méthylal et l'alcool benzylique, 2, 548.
- PETER (J.). Dos. des mat. fixes par le vide, 1, 71. — Dos. de S dans aciers, fers et fontes, 2, 16.
- PETTENKOPF, BAEYER et ZIMMERMANN. Nettoyage du marbre, 1, 186.
- PETTERSON. Voy. NILSON.
- PFORDTEN (von der). Rech. sur Ti; réduct. du sulfure de Mo, 1, 558-559.
- PHILIP (Max.) et A. CALM. Dér. de la p-oxy-diphénylamine, 2, 481.
- PICCINI (A.). Nouv. compos. du titane, 2, 260.
- PICK (B.). Voy. H. WEIDEL.
- PICTET (A.). Voy. GRAEBE.
- PINET (D<sup>r</sup>). Voy. GECHSNER DE CONINCK.
- PINNER. Act. de l'anhydr. acét. sur les amidines, 1, 253. — Act. de la chal. sur les chlorhydr. d'amidines, 1, 280. — Act. de la phénylhydrazine sur les éthers d'imines azidines, 1, 281. — Act. de l'hydroxyl. sur éthers d'imides et amidines acidoximes, 1, 282. — Prépar. de dérivés du glyoxal au moyen de l'ac. trichloroactique, 2, 389. — Act. de la phénylhydrazine sur les éthers imidiques, 2, 399. — Act. du chlor. de benzoyle sur amidines, 2, 400. — Ethers imidiques obtenus au moyen de la cyanhydrine de l'acétone et du cyanure d'allyle, 2, 401.
- PITSCHKE. Voy. KLINGER.
- PLAATS (von der). Déterm. de quelques poids atom., 1, 608.
- PLÖCHL (J.). Dér. de l'ac. benzoyl-imidocinnamique, 2, 625-627.
- POLECK (Th.). Constit. chim. du safrol, 2, 211. — Asarone, 2, 568.
- PONDER (A.-C.). Voy. CLAISEN.
- POPPER (A.). Voy. GARZAROLLI-THURN-LACKH.
- POSSETTO. Voy. MAZZARI.
- POTILITZINE. Déplacem. de Cl par Br., 1, 10-123.
- PRATESI (L.). Act. de la chal. sur nitrate d'éthyle, 2, 277. — Oxyméthylène, 2, 278. — Act. de l'aldéh. formique sur l'aniline, 2, 231.
- PRAUSNITZ (G.). β-lactone de l'ac. m nitrophényllactique, 1, 480. — Voy. EINHORN (A.).
- PREIS (K.). Voy. RAYMAN (Boh.).
- PRESSLER. Voy. SCHMIDT.
- PRIEBS (B.). Act. de l'aldéh. benzoïque sur le nitrométhane et le nitréthane, 2, 571.
- PRINZ. Essai de combin. de S avec lui-même, 1, 327. — Constit. de S<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>, 1, 331.



- houille de Ronchamp**, 1, 375. — **Compos. et chal. de combust. d'une houille de la Ruhr**, 1, 591. — **Appareil Kœring**, 2, 98.
- SCHIAPARELLI**. Saponine de la *saponaria off.*, 1, 95.
- SCHIFF (H.)**. Condensat. de l'aldéh. salicyl., 1, 487. — **Ac. oxalamidés**, 2, 69.
- SCHIFF (J.)**. Safrol, 2, 210.
- SCHLESING (Th.)**. Industrie de la magnésie, 2, 300.
- SCHMID (H.)**. Huile pour rouge turc; critique des travaux publiés sur cette question, 2, 448.
- SCHMIDT (H.)**. Voy. GOLDSCHMIDT (H.).
- SCHMIDT (C.)**. Voy. FISCHER (O.).
- SCHMIDT (E.)**. Caféine; sa prés. dans cacao, 1, 45.
- SCHMIDT et PRESSLER**. Théobromine; sa transform. en caféine, 1, 44-45.
- SCHMITT et COBENZL**. Constit. des ac. gras, 1, 188. — Substance non fermentescible contenue dans le sucre d'amidon commercial, et prop. 2, 155.
- SCHNELL (A.)**. Aldéh. nitrométhylalicylique et dérivés, 2, 287.
- SCHOLVIEN (L.)**. Dér. du fulminate de mercure, 2, 122.
- SCHONE (H.)**. Chlorocarbonylsulfamyle, 2, 328.
- SCHRADER**. Voy. LADENBURG.
- SCHRAMM (J.)**. Voy. RADZIEWSKI.
- SCHREDER (J.)**. Voy. BARTH.
- SCHREDDER (V.)**. Dér. de la benzylidène-phenylhydrazine, 2, 406.
- SCHUCHNER (G.)**. Voy. RICHTER (V. von).
- SCHUDEL (B.)**. Éther propylidénodipropylque, 1, 22.
- SCHULZE (H.)**. Pyrosulfates, 2, 515.
- SCHULZE (R.-E.)**.  $\alpha$  et  $\beta$ -méthyl-naphtaline, 1, 526. — Prés. du diphenyle dans goudron de houille, 2, 46. — Dos. de Cl et Br dans chaînes latér. des comp. aromat., 2, 122. —  $\alpha$  et  $\beta$ -méthyl-naphtaline, 2, 372.
- SCHULZE (E.) et BOSSHARD (E.)**. Propr. optiques de quelques acides amidés, 2, 465. — Propr. opt. de la glutamine, 2, 466.
- SCHULTZ (G.)**. Transpos. mol. des dér. hydrazoïques, 1, 501. — Couleurs azoïques, 1, 521.
- SCHÜPPHAUS (R.)**. Voy. HUBNER (H.).
- SCHUTZENBERGER**. Propr. d' $H^2O^2$ , 1, 105. — Act. de la chal. sur la tyro-leucine, 1, 258. — Propr. de Cy, 1, 306. — Oxyde de Cu interméd. 1, 578. — Act. de BaO sur albumine, 2, 578.
- SCHWARZ (C.)**. Désagrég. de l'alunite de Rome, 2, 449.
- SCHWEIZER (A.)**. Acides octodécyl et nonodécyl-carboniques, 2, 227.
- SCURATI-MANZONI (G.)**. Act. des sulfites de Zn et de Cr sur l'hydrate manganique, 2, 258. — Prépar. de l'hydrosulfite de Na, 2, 259.
- SEIDEL**. Oxydat. du mercure diéthy-le par  $MnO^4K$ , 1, 23.
- SÉLINSKY**. Act. de  $CH^3Az$  sur l'ac.  $\beta$ -méthylglycidique, 1, 247.
- SEUBERT (K.)**. Voy. LOTHAR-MEYER.
- SHENSTONE (W.-A.)**. Rech. sur la brucine, 2, 575.
- SHIMOSE (Masachika)**. Voy. DIVERS.
- SILBER**. Voy. CIAMICIAN.
- SILBERSTEIN**. Voy. HEMILIAN.
- SILVA**. Product. de carb. aromat., 1, 317. — Prop. du  $\beta$ -propyltoluène, 1, 353. — Nouveau procédé de dos. de Zn, 1, 417. — Remarque sur les avant. de ce procédé, 1, 466. — Rép. à MM. Wispek et Zuber, 1, 529 et 588. — Form. du cumène, 2, 417.
- SIMOND**. Voy. KOHNSTEIN.
- SKRAUP (Z.-H.)**. Nouv. mode de form. de la phénantroline, 2, 233.
- SKRAUP (Z.-H.) et FISCHER (O.-W.)**. Méthylphénanthroline, 2, 234.
- SMITH (W.)**. Fabric. du coke et utilis. des prod. de distill. de la houille, 1, p. 132.
- SMITH**. Voy. STAUB.
- SODEN**. Voy. MICHAELIS.
- SONNENSCHNEN (A.)**. Act. du tannin sur la liqueur de Fehling, 2, 441.
- SPICA**. Voy. CANZONERI.
- SPIEGLER**. Euxanthone, 1, 93.
- SPIEGLER (E.)**. Acéloximes de la sér. grasse, à poids molécul. élevé, 2, 212.
- SPITZ (G.)**. Éthers mixtes de la ré-sorcine, 2, 229.
- SPITZER**. Voy. KACHLER.
- SPRING (W.)**. Réact. de  $SO^4Ba$  et de  $CO^3Na^+$  sous l'infl. de la pression, 2, 166.
- STADLER (O.)**. Voy. MEYER (V.).
- STADLER (O.)**. Rech. sur les mercap-tans, 2, 377.
- STÄDEL (W.)**. Dinitro-toluène, 2, 202.
- STAUB (A.)**. Voy. TIENNIES.
- STAUB et SMITH**. Prod. secondaire de la fabric. de l'aurine, 2, 446.
- STAUTE (H.)**. Pinnoïte, 2, 198.
- STEGELITZ (P.)**. Voy. CLAUß (A.).
- STERN**. Hydrazobenzol et benzidine, 1, 290.
- STEVENS (Ed.)**. Voy. HILL (H.).
- STÖHR**. Ac. hydroparacoumarique, 2, 82.

- houille de Ronchamp, **1**, 375. — Compos. et chal. de combust. d'une houille de la Ruhr, **1**, 591. — Appareil Kœrting, **2**, 98.
- SCHIAPARELLI**. Saponine de la *saponaria* off., **1**, 95.
- SCHIFF** (H.). Condensat. de l'aldéh. salicyl., **1**, 487. — Ac. oxalamidés, **2**, 69.
- SCHIFF** (J.). Safrol, **2**, 210.
- SCHLÖSING** (Th.). Industrie de la magnésie, **2**, 300.
- SCHMID** (H.). Huile pour rouge turc; critique des travaux publiés sur cette question, **2**, 448.
- SCHMIDT** (H.). Voy. **GOLDSCHMIDT** (H.).
- SCHMIDT** (C.). Voy. **FISCHER** (O.).
- SCHMIDT** (E.). Caféine; sa prés. dans cacao, **1**, 45.
- SCHMIDT** et **PRESSLER**. Théobromine; sa transform. en caféine, **1**, 44-45.
- SCHMITT** et **CUBENZL**. Constit. des ac. gras, **1**, 188. — Substance non fermentescible contenue dans le sucre d'amidon commercial, et prop. **2**, 155.
- SCHNELL** (A.). Aldéh. nitrométhylsalicylique et dérivés, **2**, 287.
- SCHOLVIK** (L.). Dér. du fulminate de mercure, **2**, 122.
- SCHONE** (H.). Chlorocarbonylsulfamyle, **2**, 328.
- SCHRADER**. Voy. **LADENBURG**.
- SCHRAMM** (J.). Voy. **RADZIZEWSKI**.
- SCHREDER** (J.). Voy. **BARTH**.
- SCHREDER** (V.). Dér. de la benzylidène-phenylhydrazine, **2**, 406.
- SCHUCHNER** (G.). Voy. **RICHTER** (V. von).
- SCHUDEL** (B.). Éther propylidénodipropylque, **1**, 22.
- SCHULZE** (H.). Pyrosulfates, **2**, 515.
- SCHULZE** (R.-E.).  $\alpha$  et  $\beta$ -méthyl-naphtaline, **1**, 526. — Prés. du diphenyle dans goudron de houille, **2**, 46. — Dos. de Cl et Br dans chaînes latér. des comp. arom., **2**, 122. —  $\alpha$  et  $\beta$ -méthyl-naphtaline, **2**, 372.
- SCHULZE** (E.) et **BOSSHARD** (E.). Propr. optiques de quelques acides amidés, **2**, 465. — Propr. opt. de la glutamine, **2**, 466.
- SCHULTZ** (G.). Transpos. mol. des dér. hydrazoïques, **1**, 501. — Couleurs azoïques, **1**, 521.
- SCHÜPPHAUS** (R.). Voy. **HUBNER** (H.).
- SCHUTZENBERGER**. Propr. d'H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, **1**, 195. — Act. de la chal. sur la tyro-leucine, **1**, 258. — Propr. de Cy, **1**, 306. — Oxyde de Cu interméd., **1**, 578. — Act. de BaO sur albumine, **2**, 578.
- SCHWARZ** (C.). Désagrég. de l'alunite de Rome, **2**, 449.
- SCHWEIZER** (A.). Acides octodécyl et nonodécyl-carboniques, **2**, 227.
- SCURATI-MANZONI** (G.). Act. des sulfites de Zn et de Cr sur l'hydrate manganique, **2**, 258. — Prépar. de l'hydrosulfite de Na, **2**, 259.
- SEIDEL**. Oxydat. du mercure diéthyle par MnO<sup>2</sup>K, **1**, 23.
- SELINSKY**. Act. de CH<sup>3</sup>Az sur l'ac.  $\beta$ -méthylglycidique, **1**, 247.
- SEUBERT** (K.). Voy. **LOTHAR-MEYER**.
- SHEENSTONE** (W.-A.). Rech. sur la brucine, **2**, 575.
- SHIMOSE** (Masachika). Voy. **DIVERS**.
- SILBER**. Voy. **CIAMICIAN**.
- SILBERSTEIN**. Voy. **HEMILIAN**.
- SILVA**. Product. de carb. arom., **1**, 317. — Prop. du  $\beta$ -propyltoluène, **1**, 353. — Nouveau procédé de dos. de Zn, **1**, 417. — Remarque sur les avant. de ce procédé, **1**, 466. — Rép. à MM. Wispek et Zuber, **1**, 529 et 588. — Form. du cumène, **2**, 417.
- SIMOND**. Voy. **KOHNSTEIN**.
- SKRAUP** (Z.-H.). Nouv. mode de form. de la phénantroline, **2**, 233.
- SKRAUP** (Z.-H.) et **FISCHER** (O.-W.). Méthylphénanthroline, **2**, 234.
- SMITH** (W.). Fabric. du coke et utilis. des prod. de distill. de la houille, **1**, p. 132.
- SMITH**. Voy. **STAUB**.
- SODEN**. Voy. **MICHAELIS**.
- SONNENSCHNIG** (A.). Act. du tannin sur la liqueur de Fehling, **2**, 441.
- SPICA**. Voy. **CANZONERI**.
- SPIEGLER**. Euxanthone, **1**, 93.
- SPIEGLER** (E.). Acétoximes de la sér. grasse, à poids molécul. élevé, **2**, 212.
- SPITZ** (G.). Éthers mixtes de la résorcine, **2**, 229.
- SPITZER**. Voy. **KACHLER**.
- SPRING** (W.). Réact. de SO<sup>2</sup>Ba et de CO<sup>2</sup>Na<sup>+</sup> sous l'infl. de la pression, **2**, 166.
- STADLER** (O.). Voy. **MEYER** (V.).
- STADLER** (O.). Rech. sur les mercaptans, **2**, 377.
- STÄDEL** (W.). Dinitro-toluène, **2**, 292.
- STAUB** (A.). Voy. **TENNIES**.
- STAUB** et **SMITH**. Prod. secondaire de la fabric. de l'aurine, **2**, 446.
- STAUTE** (H.). Pinnoïte, **2**, 198.
- STEGELTZ** (P.). Voy. **CLAUS** (A.).
- STERN**. Hydrazobenzol et benzidine, **1**, 290.
- STEVENS** (Ed.). Voy. **HILL** (H.).
- STÖHR**. Ac. hydroparacoumarique, **2**, 82.

- STRASSBURGER (J.). *p*-amidofluorène, 1, 341.  
 STRECKER (Otto). Voy. KÉRULÉ.  
 STROHMER. Dos. de la glycér. en solut. aqueuse, 1, 27.  
 STURCKE. Principes de la cire de Carnaübe, 1, 389.  
 STURCKE. Voy. HELL.  
 SUIDA. Voy. LIECHT.  
 SZUL (L.). Voy. RADZISZEWSKY (B.).

## T

- TANRET. Terpinol, vincétoxine, 1, 529, 530, 520. — Act. d' $AzH^3$  sur essences et glucose, 2, 49 et 102. — Observ. sur un mém. de M. COTTON, 2, 49 et 101. — Compos. du terpinol, 2, 105. — Alcaloïdes produits par  $AzH^3$  et glucose, 2, 102.  
 TERREIL. Anal. d'une chrysotile, 1, 217. — Mat. col. du vin et mat. color. rouge des végét., 2, 2.  
 TENNANT-LEE. Essai de l'indigo, 1, 80.  
 THATE (Al.). Act. des réduct. sur l'ac. o-nitro-oxyphénylacétique, 1, 37.  
 THELEN (H.). Voy. ZINCKE (Th.).  
 TIEMANN (F.). Dédoublem. du chlorhydr. de glucosamine, 1, 278. — Act. de l'hydroxylamine sur les nitriles, 1, 282.  
 TIEMANN (F.) et KRUGER (P.). Amidoximes et azoximes, 2, 390.  
 TIFFEREAU. Act. d' $AzO^3H$  sur  $CS^2$ , 2, 50 et 100.  
 TIMIRIAZEFF. Phénom. photochimiques; infl. des ondes lumineuses, 1, 124.  
 TISSANDIER. Appareil pour la production continue des gaz, 1, 233.  
 TÛLLE (A.). Voy. HUEBNER.  
 TÛNNIES et STAUB. Act. d' $AzO^3H$  sur iurfurobutylène, 1, 484.  
 TOLLENS (B.). Pouvv. rotat. de la saccharose et de la dextrose, 2, 497. — Act. de BaO sur l'aldéh. acet.; gomme aldéhyde; point de fusion de l'ac. monochloracétique, 2, 526, 527. — Voy. KENT (W.-H.). — Dérivés de l'aldéhyde formique, 2, 259.  
 TOMMASI. Calor. de combin. des hydraciles, 1, 221. — Electropseudolyse, 1, 418.  
 TRAUB et HOCK. Lactmoïde, 2, 632.  
 TRAUB (C.) et SCHARGES (C.). Quinoléine du charbon de terre, 2, 491.  
 TRAUBE. Voy. BERNTHSEN.  
 TRAUBE (M.). Réact. d' $H^3O^+$ , 2, 35. — Iod. cuivrique, 2, 36.

- WANKLYN (J.-A.). Dosage de H<sup>2</sup>S dans le gaz d'éclair. et fabric. du gaz par le procédé Cooper, **1**, 185.
- WARINGTON (R.). Procédé Kjeldahl pour dos. de l'azote, **2**, 623.
- WEBER. Voy. RIS.
- WEBER (Rod.). Octosulfates, **2**, 200.
- WEBSKY. Idunium, **2**, 50.
- WEBSTER. Trichloropyrogallol, **2**, 66.
- WEGSCHEIDER. Isobutyl-naphtaline, **1**, 93.
- WEHSARG (K.). Essai de synth. de l'O<sup>2</sup>, **2**, 432.
- WEIDEL et HAZURA. Hydrodérivés de l'ac. cinchoninique, **2**, 331.
- WEIDEL et PICK. Prod. contenus dans goudron animal, **2**, 329.
- WEINREB (C.). Verre à base de cryolithe, **2**, 443.
- WEITZ (L.). Groupe du thiophène, **2**, 546.
- WELSH (W.). Voy. PECHMANN (H. von).
- WELTNER. Act. de div. corps bromés sur l'éth. acéto-acétique, **1**, 336.
- WERNER (D.). Voy. NÆLTING.
- WERNER (E.). Voy. BERTHELOT. Phénols bromés, **1**, 218. — Tribromophénol bromé, **1**, 372.
- WERNER KELBE et CZARNOMSKI (N. von). Acide  $\beta$ -*m*-isocymène-sulfureux, **2**, 210.
- WESELSKY et BENEDIKT. Mat. color. dér. de la résorcine, **2**, 216.
- WIDMANN (O.). Nouvelles bases organ., **1**, 35.
- WIDMANN (O.). Phosphate d'Ag ammoniacal, **2**, 263. — Act. du chloroformiate d'éthyle sur l'ac. amido-oxypropylbenzoïque, **2**, 305. — Act. d'AzO<sup>2</sup>H sur les acides amido-oxypropyl et amidopropénylbenzoïques, **2**, 537.
- WIEGAND. Voy. BEILSTEIN.
- WIELAND (J.). Dosages électrolytiques, **2**, 435.
- WIESINGER (Fr.). Act. de Fe<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> sur l'o-phénylènediamine, **2**, 135.
- WILL (W.) et ALBRECHT (K.). Dér. du pyrogallol et de la phloroglucine; leurs relations avec daphnétine et esculétine, **2**, 224.
- WILL (W.) et JUNG (O.). Daphnétine, **2**, 152.
- WILLGERODT (C.) et HUETLIN (E.). Préparat. des éthers *p* et *o*-nitro-phényliques, de l' $\alpha$ -nitrophénol et de l'ac. picrique, **2**, 369.
- WILLMACK. Voy. FISCHER.
- WING (J.-F.). Voy. MICHAEL (A.).
- WISPEK et ZUBER. Propylbenzine normale, **1**, 588.
- WITT. Voy. NÆLTING.
- WITTENBERG. Ac. azophénylacétique, **1**, 111.
- WITTKAMPF (L.). Act. d'AzH<sup>2</sup> sur éth. naphtyliques nitrés, **1**, 344.
- WITZ (G.). Effets prod. par SO<sup>2</sup> dans atmosph. des villes, **2**, 6.
- WOLLNER. Ac. rubéanhydrique, **1**, 23. — Oxybase de la cyanométhine, **1**, 42.
- WRIGHT (L.-T.). Compos. du gaz de la houille, **1**, 391.
- WURTZ et HENNINGER. Act. de l'éth. chloroxycarb. sur KCzO, **2**, 26.
- WYROUBOFF. Remarques sur l'action de Cy sur le verre, **1**, 307. — Act. des alcalis sur le verre, **1**, 306. — Pseudosymétrie des hyposulfates hydratés doux du pouv. rotat.; acétates doubles d'urane et de lithium, **2**, 52.

## Y

- YORK SCHWARTZ. Voy. KRAUT.
- YOUNG. Voy. RAMSEY.

## Z

- ZEHENTER (J.). Act. du phénol et de l'ac. sulfurique sur l'ac. hippurique, **2**, 553.
- ZIMMERMANN. Voy. PETTENKOFER.
- ZIMMERMANN (J.) et MULLER (A.). Form. pyrogénée de la diquinoléine, **2**, 247.
- ZINCKE et THELEN. Dér. phénylhydraziniques de l'oxynaphtoquinone, **2**, 386.
- ZUBER. Voy. WISPEK.
- ZULKOWSKY. Ac. arom. comme sources de mat. color., **1**, 48.
- ZURRER (R.). Voy. GOLDSCHMIDT.

- ACRYLIQUES** ( $\alpha$  et  $\beta$ -chlorodibromo) ac. des prépar. propr. sels, constit., 2, 500, 502.  
 — ( $\beta$ -bromo-dichloro). Acide. Prépar. Propr. Sels, Constit., 2, 503, 504.  
 — (phényloxybromo) acide. Prépar. Propr. sels, 2, 506.  
**ADIPIQUE** (acide). Séparat. d'avec ac. subérique. Propr., 2, 454.  
**AIR** riche en oxygène. Prépar. industr. 1, 304.  
**AIR ATMOSPHERIQUE**. Prés. de corps carbonés combust., 1, 610.  
**ALANINE** (*p*-amidophényl). Format., 1, 300.  
 — (phényl). Form. Prop., 2, 627.  
**ALBUMINE**. Act. de la baryte et de l'eau à 185°, 2, 178.  
**ALBUMINOIDES**. Act. du sulfate ferreux, en prés. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  et d' $\text{AzO}^2\text{H}$ , 1, 124.  
 — leur constit. externe et leurs transformat., 1, 596, 602. (Opinion de M. Gautier.)  
 — nature. Constit. Propr. (Opinion de M. Grimaux), 2, 21, 26.  
**ALCALOÏDES**. Propr. générales, 1, 236-247.  
 — volatils. Caract. chim. fonctam., 1, 240.  
 — prés. dans urines pathologiques. dans organes de malades atteints de rougeole, de diphtérie, etc., 1, 465, 466. — Format. dans les maladies. Caract. princip. Propr., 1, 466-468. — Prés. dans huile de foie de morue, 1, 466.  
 — de la putréfaction. Prépar. Propr., 1, 392. (Brieger.)  
**ALCALOÏDES** du quinquina. Fabricat., 2, 255.  
**ALCHIMIE** (*Origines de l'*). Résumé du livre de M. Berthelot, 1, 385-388.  
**ALCHIMISTES** (idées des), 1, 538.  
**ALCOOL**. Act. de  $\text{MnO}^2\text{K} + \text{Cl}$ , 1, 2.  
**ALCOOL**. Act. de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^2$ , 2, 65.  
**ALCOOL** PROPYLIQUE. Act. d' $\text{Al}^2\text{Cl}^2$ , en prés. d'éth. chlorocarbonique, 2, 39.  
**ALCOOLS** aromatiq. Form., 1, p. 1.  
 — Fabricat. industr., 1, 96.  
 — de la série grasse. Transform. en amines par act. de  $\text{ZnCl}^2$  et  $\text{AzH}^2$ , 1, 474, 476.  
 — primaires supérieurs gras. Méthode pour établir leur poids molécul. et leur atomicité, 2, 528.  
 — secondaires. Réact. caractérist., 1, 614 (Chance).  
**ALDÉHYDE** FORMIQUE. Act. de  $\text{BaO}$ , 2, 526. — Cmobin. avec aniline, 2, 530.  
**ALDÉHYDES**. Act. de  $\text{PCl}^2$ , 1, 25.  
 — (Mélange d'). Act. de  $\text{KHO}$  alcool, 1, 25, 26.  
 — Act. de la phénylhydrazine, 1, 574, 575.  
 — Aromat. form., 1, p. 1.  
 — Leur condensat. avec phénols, 1, 28.  
 — Act. des amines; form. de bases quinoléiques, 2, 398.  
 — (chlorées). Act. du zinc-méthyle et du zinc-éthyle, 1, 138.  
**ALDÉHYDINE** (hexahydrure d'). Synth., 2, 249.  
**ALDOL**. Chal. de combust. transform. en paralol, 2, 577.  
**ALDOXIMES**. Act. de la chal. et de l'anhydr. acétique, 2, 211, 212.  
**ALIMENTATION** (Subst. animales destinées à l'). Leur conservat., 1, 352.  
**ALIZARINE**. Emploi pour l'impression d'étoffes non huilées, 2, 512.  
 — (Huiles d'). Composit., 1, 124.  
 — (Ether diéthylique de l'). Prépar. propr., 1, 92.  
**ALKINES AROMATIQUES**. Form. propr., 2, 534, 535.  
 — (pipéri-propyl). Form. propr. dér. méthylé, benzoylé, bromé, 2, 535, 536.  
**ALLOPHANATE** (Dioxypropylcarboxy-diphényl). d'éthyle; form. propr. react., 2, 305, 306.  
**ALLYLENE**. Act. sur oxyde et sels mercuriques, 1, 284, 286.  
**ALUMINE**. Fabric., 2, 343, 349.  
 — Séparat. d'av.  $\text{Fe}^2\text{O}^2$ , 1, 609.  
**ALUMINIUM**. Prépar. industrielle, 1, 303, 304, 1, 460.  
 — (Chlorure d'). Act. décompos. sur divers hydrocarbures, 1, 196.  
 — (oxychlorures d'). Prépar., 2, 433.  
 — l'epar. par électrol. de silicates, 2, 351, 352.  
**ALUNITE** (de Rome). Sa désagrégation, 2, 449, 450.  
**AMIDES** du groupe oxalo - adipique, 1, 618.  
 — (biméthyliques symétriques), 1, 619.  
 — Act. du méthylbenzoylé bromé, 2, 634.  
 — de la série grasse. Act. de l'éther acéto-acétique et de  $\text{ZnCl}^2$ , 2, 274.  
 Act. de l'acétone et de l'oxyde de mésityle en prés. de  $\text{ZnCl}^2$ , 2, 280.  
 — Act. d' $\text{AzO}^2\text{H}$ , 2, 456, 458.  
 — (sulfophényldiméthyl). Form. Propr. Act. d' $\text{AzO}^2\text{H}$ , 2, 483.  
 — (sulfophényldiéthyl). Form. Propr. Act. d' $\text{AzO}^2\text{H}$ , 2, 483.  
 — (sulfophénylmonéthyl). Form. Propr. Act. d' $\text{AzO}^2\text{H}$ , 2, 483.  
 — (phtalylacéto), 2, 483, 484.  
**AMIDES**. Act. de Br, en solut. alca-

- pour l'impression d'étoffes non huilées, **2**, 512.
- ANTHRAQUINONE.** Synth. nouvelle, **1**, 395. Constit. Act. de l'hydroxylamine, **1**, 477.
- ANTHRAQUINONES** (diméthyl  $\alpha$  et  $\beta$ ). Form. Propr. Réact., **2**, 180, 182.
- ANTHRAQUINONE octochlorée.** Form., **2**, 79.
- ANTHRAQUINONE-CARBONIQUE** (Acide). Prépar. Act. de  $\text{PCl}_5$ , éther, éthyl, carbamide, anilide, dér. nitré, **1**, 497, 498.
- ANTHRAQUINONE-SULFONÉ** ( $\alpha$ -nitro), ac. Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^+$  conc., **2**, 77-78. — (érythroxy), anhydride. Form. Constit. Propr., **2**, 77. — Acide. Sels, **2**, 78. — (dioxymido), acide. Form., **2**, 78.
- ANTHRAQUINONE (nitro).** Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^+$  conc., **2**, 72-76. — (*m*-benzodioxo). Form., **2**, 75. — (dioxo). Form., **2**, 76.
- ANTHRAQUINONIQUE (monosulfo).** Acide. Prépar. industr., **1**, 266.
- ANTIMOINE.** Dos., **2**, 238.
- ANTIMONIÉS** (Composés). Fabric., **2**, 240.
- ANTIPIRYNE.** Form. Dér. isonitrosé, nitré, **2**, 238. — Propr. Réact., 238-239. — (benzylidène-di). Form., **2**, 238.
- APPAREIL KOERTING.** Son emploi dans fabricat. de  $\text{SO}^4\text{H}^+$ , **2**, 98-100.
- ARABINE** (Para), **2**, 331.
- ARABINOSE.** Non-identité avec galactose, **2**, 408.
- ARABINOSES** ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Prépar. Propr. Réact., **2**, 528.
- ARABINOSIQUES** (acides). Form. Compos., **2**, 527, 528.
- ARABONIQUE** (acide). Form. Compos. Propr., **2**, 331.
- ARACHIQUES** (acide et éthers). Prépar. Propr., **2**, 227-228.
- ARGENT** (chlorure d'). Act. de la lumière, **2**, 257, 258.
- ARGENTIQUES AMMONIACALES** (combinaisons). Prépar. Comp., **2**, 262-264.
- ARSÉNIATES.** Fabricat., **2**, 346, 347.
- ARSÉNIC.** Sépar. d'av. Sn et Sb, **2**, 267.
- ARSÉNIO-VANADIQUE** (acide). Prépar. Comp. Propr., **2**, 198.
- ARSÉNIQUE** (acide). Prépar., **2**, 433.
- ASARONE.** Compos. Prop. Réduct. Oxydat., **2**, 503.
- Prépar. Propr. Réact., **1**, 114.
- ASPARTIQUE INACTIF** (acide). Form. Constit., **2**, 465, 466.
- ASTRAKANITE.** Anal., **1**, 388.
- ATTRACTION** des molécules similaires, **2**, 198.
- AURAMINES.** Fabricat., **1**, 415.
- AURINE, dér. tétranitré, argentique, tétrabromé,** **2**, 446; produit secondaire de sa fabricat., **2**, 446, 447. — (oxy). Form. Compos., **1**, 29.
- AZO-ACÉTIQUES** (dérivés). Dér. éthérés, acides, amidés, **2**, 635-637.
- AZO-ACÉTONES** (nitro-phényl et nitro crésyl). Form. Propr., **2**, 636, 637.
- AZIDINE** (méthényl-diphényl). Form. Propr., **2**, 393, 400. — (éthényl-phényl). Form. Propr., **2**, 399, 400.
- AZIDINES** (imines). Act. de la phénylhydrazine, **1**, 281.
- AZOIQUES** (composés). Prépar. Réact. Propr. Constitut., **1**, 398, 401.
- (couleurs). Fabricat., **1**, 415. Prépar. Réact. Propr., **1**, 438-440. — Combin. avec bisulfate de soude, **1**, 453. — Fabricat., **1**, 454-521-523. (Voy. anal. Diazoïques.)
- (o-amido). Dérivés. Prépar. Dér. Propr. Constit., **1**, 141-143.
- (mixtes). Composés. Form. Comp. Propr. réact., **2**, 635, 637.
- (dis). Composés dér. du thymol, **2**, 640.
- (couleurs). Fabricat. par acides sulfonés, **2**, 512.
- AZOPHÉNINE** de la *p*-toluidine. Format. Compos., **1**, 143.
- AZORÉSORCINE.** Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^+$ ,  $\text{HCl}$ , de  $\text{C}^4\text{H}^3\text{OCl}$ , des réducteurs, de Br, d'Az  $\text{O}^4\text{H}$ , dér. trinitré, **2**, 474-476.
- AZORÉSORUFINE.** Hydrure, dér. di et hexabromés, dér. hexanitrés, **2**, 475, 476.
- AZOTATES.** Isomorph. avec chlorates, **1**, 130.
- AZOTE TOTAL.** Dos. rapide, **2**, 435.
- AZOTE.** Rech. dans comp. organ., **2**, 267. — Solidific. Point critique, **1**, 607. — (bioxyde d'). Solidific., **1**, 607. — Dos. par procédé Kjeldahl, **2**, 623-625. — (bioxyde d'). Act. des sels ferreux, **2**, 173, 177. — Act. de Br, **2**, 199. — (chloro-phosphure d'). Prépar. Act. des amines, **2**, 374.
- AZOTITE** d'Ag ammoniacal, **2**, 262. — Act. de  $\text{C}^4\text{H}^3\text{I}$ , 262, 263.
- AZOTEUX** (acide). Sa recherche analyt., **1**, 561.
- AZOXIME** (dibenzényl). Form. Propr. Comp., **2**, 392. — (benzényl-éthényle). Form. Propr. Compos., **2**, 392. — (éthényl-benzényle). Form. Propr. Compos., **2**, 392.

- line. Leur transform. en nitriles d'ordre inférieur, **2**, 251-252.
- AMIDILES (*triacétylformo*). — (*anhydroadiacétylacéto*). Form. Propr. Constit., **1**, 254.
- AMIDINE (*phénylacéto*). Dér. *diméthylé*, etc. Propr. Réact., **2**, 468, 469.
- (*isophalto*). Form. Propr., **2**, 470, 471.
- (*téréphalto*). Form. Propr., **2**, 470, 471.
- AMIDINES. Act. de l'Anhydr. acétique. Sels. Constit. Propr., **1**, 253, 255.
- (*formo*). Form. Compos. Dér. Sels, **1**, 253, 254.
- (*acéto*). Form. Compos. Dér. Sels, **1**, 253, 254.
- (*anhydroadiacétylacéto*). Form. Compos. Dér. Sels, **1**, 253, 254.
- (*propiono*). Form. Compos. Dér. Sels, **1**, 253, 254.
- (*caprono*). Form. Compos. Dér. Sels, **1**, 253, 254.
- (Chlorhydrates d'). Act. de la chal. (Rech. de Pinner), **1**, 280.
- Act. du chlor. de benzoyle, **2**, 400.
- (*éthénylbenz*). Form., **2**, 401.
- (*β-amidobutyr*). Form., **2**, 401.
- (*oxy-isobutyr*). Form., **2**, 402.
- AMIDINES ACIDOXIMES. Act. de l'hydroxylamine, **1**, 282.
- AMIDON. Son dosage, **1**, 388.
- AMIDON-POUDRE. Vitesse de propagat. de la détonat., **1**, 538.
- AMIDOXIME (*benzenyl*). Form. éthers, dér. *benzoylé*, etc., **2**, 390, 392.
- (*méthényl*). Form., **2**, 392.
- AMINES (Sels d'). Chal. de format. en liq. étendue (Muller), **1**, 213, 217.
- (Carbonates d'). Act. de CO<sup>2</sup> en prés. de KCl (Muller), **1**, 578, 583.
- (*nitrées*). Fabricat., **2**, 346.
- (*aromatiques*). Transform. en éthers des phénols, **2**, 376.
- (*primaires*). Act. de Br en solut. alcaline, **2**, 376.
- Act. des Aldéhydes, **2**, 398.
- Act. d'AzO<sup>2</sup>H, **2**, 456.
- Chal. de combust., **2**, 608, 611. (Rech. de Muller).
- AMMONIACaux (Composés). Préparat. industr., **1**, 96.
- (Sels). Combin. avec AzH<sup>3</sup>, **2**, 259.
- AMMONIAQUE. Sa décompos. par la chaleur, **1**, 186.
- Combin. av. sels ammoniacaux, **2**, 259.
- (*totale*). Dos. dans eaux du gaz, **1**, 184.
- AMMONIUM (*carbonate et bicarbon*. d'). Fabricat., **1**, 462.
- AMYLAMINE (*oxy-iso*). Propr. Act. de P<sup>4</sup>O<sup>3</sup>, **1**, 511.
- (*dioxy*). Propr. Act. de P<sup>4</sup>O<sup>3</sup>.
- AMYLE (Acétate et chlorure d'). Décompos. et dissociat.
- AMYLÈNE. Act. du peroxyde zoyle, **2**, 217.
- AMYLINES (*glyoxalo*). Dér. Prépar. Propr., **2**, 530, 531.
- ANYLIQUES TERTIAIRES (Composés). Dens. de vapeur, **2**, 198.
- ANHYDRIDES. Des acides minéraux. Form. **2**, 187.
- ANHYDRIDES ACIDES. Préparat.
- ANHYDRIDES organiques.
- ANILIDE PHOSPHOREUSE. Form. Act. des acides, des alcalis, **2**, 87.
- ANILINE. Act. de PCl<sup>3</sup>, **1**, 1, et réact. de l'anilide form.
- (*méthyléthyl*). Propr. Act. dér. *bromo*, **2**, 338, 339.
- (*diéthyl-bromo*). Form. **2**, 338, 339.
- (*propyl-diméthyl*). Form. **2**, 338, 339.
- (*diméthyl*). Oxydat. par **2**, 350.
- (*nitro*). Act. de C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>Br<sup>2</sup>, etc. d'). Utilisation, **1**, 1.
- Act. de l'aldehy. formique.
- (*p-bromo*) (Azotate de). vapeurs nitreuses, **2**, 282.
- ANILINE (*p-nitrophénylène-thyl*). Form. Propr., **2**, 6.
- (*p-amidophénylène-azo*). Form. Propr., **2**, 60.
- (*nitrophénylazodiméthyl*). Propr., **2**, 62.
- (*diméthyl*). Act. de l'aldehy. trobenzoïque, **2**, 233. — vaniline, **2**, 237.
- (*diéthyl*). Act. de l'aldehy. benzoïque, **2**, 237.
- ANISIQUE (Acide). Act. d'Az bromonitré, amidonitré éthers, sels. Constit. **2**, 4.
- (*dibromo*). Acide. Propr. Constit., **2**, 304, 305.
- ANISOL (*o-nitro*). Format., **1**.
- (*thromo*), dér. *nitrés*, **2**, 1.
- ANTHRACÈNE (*di-isopropyl*). Form. Propr., **2**, 295.
- ANTHRACÈNES (*méthyl*). Form. **1**, 197, **2**, 97.
- (*diméthyl*). Format. d'us **1**, 283, 284.
- (*diméthyl α et β*). Form. Réact. Compos., **2**, 1.
- Constit., 183.
- ANTHRACÈNES *di* et *tétr*a. Form. Propr., **2**, 79.
- ANTHRACÉNiques (Couleurs)

- pour l'impression d'étoffes non huilées, **2**, 512.
- ANTHRAQUINONE.** Synth. nouvelle, **1**, 395. Constit. Act. de l'hydroxylamine, **1**, 477.
- ANTHRAQUINONES (diméthyl  $\alpha$  et  $\beta$ ).** Form. Propr. Réact., **2**, 180, 182.
- ANTHRAQUINONE octochlorée.** Form., **2**, 79.
- ANTHRAQUINONE-CARBONIQUE (Acide).** Prépar. Act. de  $\text{PCl}_5$ , éther, éthyl, carbamide, anilide, dér. nitré, **1**, 497, 498.
- ANTHRAQUINONE-SULFONÉ ( $\alpha$ -nitro), ac. Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  conc., **2**, 77-78.**
- (érythroxy), anhydride. Form. Constit. Propr., **2**, 77. — Acide. Sels, **2**, 78.
- (dioxysamido), acide. Form., **2**, 78.
- ANTHRAQUINONE (nitro).** Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  conc., **2**, 72-76.
- (*m*-benzodioxo). Form., **2**, 75.
- (dioxo). Form., **2**, 76.
- ANTHRAQUINONIQUE (mamosulfo).** Acide. Prépar. industr., **1**, 256.
- ANTIMOINE.** Dos., **2**, 268.
- ANTIMONIÉS (Composés).** Fabric., **2**, 349.
- ANTIPIRYNE.** Form. Dér. isonitrosé, nitré, **2**, 238. — Propr. Réact., 238-239.
- (benzylidène-di). Form., **2**, 238.
- APPAREIL KOERTING.** Son emploi dans fabricat. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , **2**, 98-100.
- ARABINE (Para).**, **2**, 331.
- ARABINOSE.** Non-indentifié avec galactose, **2**, 408.
- ARABINOSES ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).** Prépar. Propr. Réact., **2**, 528.
- ARABINOSIQUES (acides).** Form. Compos., **2**, 527, 528.
- ARABONIQUE (acide).** Form. Compos. Propr., **2**, 331.
- ARACHIQUES (acide et éthers).** Prépar. Propr., **2**, 227-228.
- ARGENT (chlorure d').** Act. de la lumière, **2**, 257, 258.
- ARGENTIQUES AMMONIACALES (combinaisons).** Prépar. Comp., **2**, 262-264.
- ARSÉNIATES.** Fabricat., **2**, 346, 347.
- ARSENIC.** Sépar. d'av. Sn et Sb, **2**, 267.
- ARSÉNIO-VANADIQUE (acide).** Prépar. Comp. Propr., **2**, 198.
- ARSÉNIQUE (acide).** Prépar., **2**, 433.
- ASARONE.** Compos. Prop. Réduct. Oxydat., **2**, 503.
- Prépar. Propr. Réact., **1**, 114.
- ASPARTIQUE INACTIF (acide).** Form. Constit., **2**, 465, 466.
- ASTRAKANITE.** Anal., **1**, 388.
- ATTRACTION des molécules similaires,** **2**, 198.
- AURAMINES.** Fabricat., **1**, 415.
- AURINE, dér. tétranitré, argentique, tétrabromé,** **2**, 446; produit secondaire de sa fabricat., **2**, 446, 447.
- (oxy). Form. Compos., **1**, 29.
- AZO-ACÉTIQUES (dérivés).** Dér. éthérés, acides, amidés, **2**, 635-637.
- AZO-ACÉTONES (nitro-phényl et nitro crésyl).** Form. Propr., **2**, 636, 637.
- AZIDINE (méthényl-diphényl).** Form. Propr., **2**, 399, 400.
- (éthényl-phényl). Form. Propr., **2**, 399, 400.
- AZIDINES (imines).** Act. de la phénylhydrazine, **1**, 281.
- AZOIQUES (composés).** Prépar. Réact. Propr. Constitut., **1**, 399, 401.
- (couleurs). Fabricat., **1**, 415. Prépar. Réact. Propr., **1**, 438-440.
- Combin. avec bisulfate de soude, **1**, 453. — Fabricat., **1**, 454-521-523. (Voy. aussi Diazoïques.)
- (*o*-amido). Dérivés. Prépar. Dér. Propr. Constit., **1**, 141-143.
- (mixtes). Composés. Form. Comp. Propr. réact., **2**, 635, 637.
- (dis). Composés dér. du thymol, **2**, 640.
- (couleurs). Fabricat. par acides sulfonés, **2**, 512.
- AZOPHÉNINE de la p-toluidine.** Format. Compos., **1**, 143.
- AZORÉSORCINE.** Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  $\text{HCl}$ , de  $\text{C}^4\text{H}^3\text{OCl}$ , des réducteurs, de Br, d'Az  $\text{O}^4\text{H}$ , dér. trinitré, **2**, 474-476.
- AZORÉSORUFINE.** Hydrure, dér. di et hexabromés, dér. hexanitrés, **2**, 475, 476.
- AZOTATES.** Isomorph. avec chlorates, **1**, 130.
- AZOTE TOTAL.** Dos. rapide, **2**, 435.
- AZOTE.** Rech. dans comp. organ., **2**, 267.
- Solidifc. Point critique, **1**, 607.
- (bioxyde d'). Solidifc., **1**, 607.
- Dos. par procédé Kjeldahl, **2**, 623-625.
- (bioxyde d'). Act. des sels ferreux, **2**, 175, 177. — Act. de Br, **2**, 199.
- (chloro-phosphure d'). Prépar. Act. des amides, **2**, 374.
- AZOTITE d'Ag ammoniacal,** **2**, 262. — Act. de  $\text{C}^4\text{H}^3$ , 262, 263.
- AZOTEUX (acide).** Sa recherche analyt., **1**, 561.
- AZOXIME (dibenzényl).** Form. Propr. Comp., **2**, 302.
- (benzényl-éthényl). Form. Propr. Compos., **2**, 352.
- (éthényl-benzényl). Form. Propr. Compos., **2**, 392.



- CAPRONIMIDIQUE** (éther). Form. Combin. avec HCl, 1, 255.  
**CAPILLAIRES** (tubes). Hauteurs des solut. salines, 1, 251.  
**CAPROIQUE** (acide). Format., 1, 255.  
 — (acide) *normal*. Form., 2, 542.  
**CAPRYLAMINES** (*di* et *tri*). Form. Propr., 1, 475.  
**CAPRYLIQUE** (alcool). Act. de  $ZnCl^2$  et  $AzH^3$ , 1, 475.  
**CARBANILIDE**. Act. de  $SO^2H^2$ , 2, 337-338.  
**CARBAZIDE** (*diphényl-semi*). Form. Propr., 2, 485.  
**CARBINOL** (*isopropényl*). Act. d'HCl faible, 1, 112. Form., 1, 128.  
 — (*diméthylisopropyl*). Form. Propr. act. de Br, des act., 1, 113.  
 — (*triphényl*). Form., 1, 119-120.  
 — (*méthyltrichloropropyl*). Form. Propr., 1, 139.  
 — (*méthylchlorallyl*). Form. Propr., 1, 139.  
 — (*méthylchlorodibromopropyl*). Prop., 1, 139.  
 — (*isopropyl-allyl, diméthyl*). Form. Son éther méthylrique, oxydat. propr., 1, 381-382.  
 — (*triphényl*). Form., 1, 506, 507. Act. de  $PCl^3$ , 1, 521.  
**CARBONATE** de chaux cristall. Repr. duct., 2, 50.  
**CARBONATE** d'éthyl-propyle. Form., 2, 30.  
**CARBONATE** (d'éthyle et de phényle). Form. Propr., 2, 543.  
 — (de Na). Act. de  $BaSO^4$  sous infl. de la pression, 2, 166, 168.  
 — de soude. Fabric., 2, 271.  
 — de soude. Fabricat., 1, 638.  
**CARBONATES** ALCALINS. Fabricat., 2, 416.  
 — Dos. par liqueurs titrées, 2, 17.  
 — (bi). Anal., 2, 17.  
**CARBONE**. Rech. sur ses affinités, 2, 278, 280.  
 — (Sulfure de). Prépar. de ses solutions aqueuses, 2, 445.  
 — (Sulfure de). Act. d' $AzO^2H$  au soleil, 2, 109, 110.  
 — (Oxyde de). Solidifc., 1, 667.  
 — (Sulfure de). Prop. antiseptiques, 1, 562, 563.  
 — (Sulfure de). Liqueurs titrées. Prépar. rapide, 1, 659. Act. sur l'eau de baryte. Solubil. dans l'eau, 1, 610.  
 — (Sulfure de). Act. sur chlorure de benzyle en prés. d' $AlCl^3$ , 2, 53.  
 — de différentes provenances. Poids atom., 1, 608.  
**CARBONIQUE** (Acide). Dos. dans eaux du gaz, 1, 184.  
 — (*anhydride*) solide. Prépar. industr., 1, 187. Sa dens., 1, 188.  
 — (Acide). Act. sur KCl en prés. des carbonates d'amines, 1, 578.  
 — (Acide). Dos., 1, 423. Fabricat., 1, 455.  
**CARBONYLSULFAMYLE** (*chloro* et *amido*). Form. Propr. Act. d' $AzH^3$ , de l'urée, 2, 328.  
 **$\beta$ -CARBOSTYRILE-CARBONIQUE** (Acide). Format. Sels. Propr., 1, 632, 633.  
**CARBURES** AROMATIQUES. Act. des iodures alcool. et de l'iode à haute tempér., 1, 533, 534.  
**CARBURES** arom. à chaînes latérales. Act. de  $PCl^3$ , 1, p. 1.  
**CARBURES** AROMATIQUES. Form. par hydrolyse des ac. sulfonés, 2, 65.  
**CARBYLAMINE** (*éthyl*). Act. sur glucose à 100°, 1, 530.  
**CARBYLAMINES** (*méthyl* et *éthyl*). Format., 1, 82. Propr. Physiolog., 1, 193.  
**CARNALLITE**. Emploi pour prépar. de  $SO^2K^2$ . Fabricat., 1, 528.  
**CARNAUBA** (Cire de). Principes y contenus, 1, 389.  
**CARYACROTIQUE** (Para). Aldéhyde. Prépar. Propr. Réact. Constit., 2, 495, 496.  
**CARYOL**. Const. Act. de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, 2, 47, 48.  
 — Act. de l'hydroxylamine, 2, 379.  
**CARVOXIME**. Form., 2, 379.  
**CATALPIQUE** (Acide). Form. Propr. Sels, 2, 302.  
**CELLULOSE**. Fabricat., 1, 415.  
 — Solut. dans liq. de Schweitzer. Act. sur lum. polarisée, 1, 83.  
 — régénérée des pyroxyles, ou soumise à l'act. de  $SO^2H^2$ . Pou. rotat., 1, 83.  
 — (*du coton*). Inactivité optique, 1, 611.  
 — Pou. rotat. de ses solut. dans liq. de Schweitzer, 1, 613.  
**CERIUM** (Perox. de), 1, 57.  
 — Sépar. d'avec thorium, 1, 79.  
 — (*chlorure de*). Form., 2, 49.  
 — (*sulfure de*), 2, 59.  
 — (Act. de Fl sur le), 2, 50.  
**CÉROTIQUE** (Acide). Form. Propr., 1, 391.  
 — (Acide). Ether. Sels, 2, 142, 143.  
**CÉRUSE**. Fabricat., 1, 610.  
**CÉRUSE** (blanc de). Fabric., 2, 255.  
**CÉTÈNE**. Dér. Format., 2, 540.  
**CÉTYLACÉTIQUE** (Acide). Form. Propr., 2, 206.  
**CÉTYLIQUE** (Prop. Ethers, 2, 205, 206.  
**CÉTYLMALONIQUE** (Acide). Form. Sels. Propr., 2, 206.

- DI. CAPRONIMIDIQUE** (éther). Form. Combin. avec HCl, 1, 255.
- CAPILLAIRES** (tubes). Hauteurs des solut. salines, 1, 251.
- CAPROIQUE** (acide). Format., 1, 255.
- (acide) *normal*. Form., 2, 542.
- CAPRYLAMINES** (*di* et *tri*). Form. Propr. 1, 475.
- CAPRYLIQUE** (alcool). Act. de  $ZnCl^2$  et  $AzH^3$ , 1, 475.
- CARBANILIDE**. Act. de  $SO^4H^2$ , 2, 337-338.
- CARBAZIDE** (*diphényl-semi*). Form. Propr., 2, 485.
- CARBINOL** (*isopropényl*). Act. d'HCl faible, 1, 112. Form. 1, 128.
- (*diméthylisopropyl*). Form. Propr. act. de Br. des act., 1, 113.
- (*triphényl*). Form. 1, 119-120.
- (*méthyltrichloropropyl*). Form. Propr., 1, 139.
- (*méthylchlorallyl*). Form. Propr. 1, 139.
- (*méthylchlorodibromopropyl*). Prop., 1, 139.
- (*isopropyl-allyl, diméthyl*). Form. Son éther méthylque, oxydat. propr., 1, 381-382.
- (*triphényl*). Form. 1, 506, 507. Act. de  $PCl^3$ , 1, 521.
- CARBONATE** de chaux cristall. Reproduct., 2, 50.
- CARBONATE** d'éthyl-propyle. Form., 2, 30.
- CARBONATE** (d'éthyle et de phényle). Form. Propr., 2, 543.
- (de Na). Act. de  $BaSO^4$  sous infl. de la pression, 2, 166, 168.
- de soude. Fabric., 2, 271.
- de soude. Fabricat., 1, 638.
- CARBONATES ALCALINS**. Fabricat., 2, 416.
- Doc. per liqueurs titrées, 2, 17.
- (*bi*). Anal., 2, 17.
- CARBONE**. Rech. sur ses affinités, 2, 278, 280.
- (Sulfure de). Prépar. de ses solutions aqueuses, 2, 443.
- (Sulfure de). Act. d' $AzO^4H$  au soleil, 2, 109, 110.
- (Oxyde de). Solidific., 1, 607.
- (Sulfure de). Propre. antiseptiques, 1, 562, 563.
- (Sulfure de). Liqueurs titrées. Prépar. rapide, 1, 640. Act. sur l'eau de baryte. Solubil. dans l'eau, 1, 640.
- (Sulfure de). Act. sur chlorure de benzyle en prés. d' $Al^3Cl^3$ , 2, 53.
- de différentes provenances. Poids atom., 1, 608.
- CARBONIQUE** (Acide). Doc. dans eaux du gaz, 1, 184.
- (*anhydride*) solide. Prépar. industr., 1, 187. Sa dens., 1, 188.
- (Acide). Act. sur KCl en prés. des carbonates d'amines, 1, 578.
- (Acide). Dos., 1, 423. Fabricat., 1, 455.
- CARBONYLSULFAMYLE** (*chloro* et *amido*). Form. Propr. Act. d' $AzH^3$ , de l'urée, 2, 328.
- $\beta$ -CARBOSTYRILE-CARBONIQUE** (Acide). Format. Sels. Propr., 1, 632, 633.
- CARBURES AROMATIQUES**. Act. des iodures alcool. et de l'iode à haute tempér., 1, 533, 534.
- CARBURES aromat à chaînes latérales**. Act. de  $PCl^3$ , 1, p. 1.
- CARBURES AROMATIQUES**. Form. par hydrolyse des ac. sulfonés, 2, 85.
- CARBYLAMINE** (*éthyl*). Act. sur glucose à 100°, 1, 530.
- CARBYLAMINES** (*méthyl* et *éthyl*). Format., 1, 82. Propr. Physiolog., 1, 193.
- CARNALLITE**. Emploi pour prépar. de  $SO^4K^2$ . Fabricat., 1, 528.
- CARNAUBA** (Cire de). Principes y contenus, 1, 339.
- CARYACROTIQUE** (Para). Aldéhyde. Prépar. Propr. Réact. Constit., 2, 495, 496.
- CARVOL**. Const. Act. de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, 2, 47, 48.
- Act. de l'hydroxylamine, 2, 370.
- CARVOXIME**. Form., 2, 379.
- CATALPIQUE** (Acide). Form. Propr. Sels, 2, 302).
- CELLULOSE**. Fabricat., 1, 415.
- Solut. dans liq. de Schweitzer. Act. sur lum. polarisée, 1, 83.
- régénérée des pyroxyles, ou soumise à l'act. de  $SO^4H^2$ . Pou. rotat., 1, 83.
- (*de coton*). Inactivité optique, 1, 611.
- Pou. rotat. de ses solut. dans liq. de Schweitzer, 1, 613.
- CERIUM** (Perox. de), 1, 57.
- Sépar. d'avec thorium, 1, 79.
- (*chlorure de*). Form., 2, 49.
- (*sulfure de*), 2, 59.
- (Act. de Fl sur le), 2, 50.
- CÉROTIQUE** (Acide). Form. Propr., 1, 391.
- (Acide). Ether. Sels, 2, 142, 143.
- CÉRUSE**. Fabricat., 1, 610.
- CÉRUSE** (blanc de). Fabric., 2, 255.
- CÉTÈNE**. Dér. Format., 2, 540.
- CÉTYLACÉTIQUE** (Acide). Form. Propr. 2, 206.
- CÉTYLIQUE** (Prop. Ethers, 2, 205, 206.
- CÉTYLMALONIQUE** (Acide). Form. Sels. Propr., 2, 206.

- (*apo*). Form., **2**, 240.  
 CINCHONIDÈNE. Form., **2**, 240.  
 CINCHONINE. Oxydat., **2**, 240.  
 — (*dibromo*). Form. Oxydat., **2**, 241.  
 CINNAMIDE (*sulfo*). Form. Propr., **2**, 209.  
 CINNAMIQUE (aldéhyde). Sa cyanhydrine, **2**, 402.  
 CINNAMIQUE (*méthyl*), acide. Prépar. Propr. Sels, **2**, 292.  
 — (*p-méthoxy-oxyphényl*). Acide. Synth. par *phénylglycolate* de Na, aldéh. anisique et anhydr. acét., **2**, 297-298.  
 — (*p-oxy-méthyl*). Acide. Ether *méthyllique*. Propr., **2**, 298.  
 — (*phényl*). Ether. Form. Propr., **2**, 298.  
 — (*méthylphényl*). Ether. Form. Propr., **2**, 298.  
 — (*o-métoxy-métanitro*). Acide, **2**, 287.  
 — (*m-amido-oxy-o-méthoxy*). Acide, **2**, 287. — Propr. Réact., 288.  
 — (*m-oxy-o-méthoxy*). Acide. Propr. Ether. Compos., **2**, 288.  
 — (*benzoyl-diamidohydro*). Acide. Sa lactimide, **2**, 625.  
 — (*α-benzoylamido*). Ac. Form. Propr. Sels. Réact., **2**, 625-627.  
 — (*α-amido*), acide. Form. Propr. Sels. Réact., **2**, 625-627.  
 CINNAMIQUE (*dinitro-paramidohydro*) acide. Form. Sels, Ethers. *Dér. nitrés*, **2**, 85-86.  
 CINCHONINIQUES (*méthyl-tétrahydro*). Acide et anhydride. Form. Propr. Sels, **2**, 332.  
 — (*homohydro*). Ac. Form. Propr. Sels, **2**, 332.  
 — (*méthylhomohydro*). Ac. Form. Propr. Sels, **2**, 332.  
 CINNOLINE-CARBONIQUE (*méthyl*). Ac. Form. Propr. Constitut., **2**, 537-538.  
 CIRE d'abeilles. Son anal., **2**, 53. — Sa compos., **2**, 142.  
 CITRATE d'argent ammoniacal, **2**, 263.  
 CITRON (essence de). Compos. Propr., **2**, 460.  
 COBALT. Sépar. d'avec Cu, **2**, 238. — Dos., 269.  
 — (sels basiques de). Form. Compos. **2**, 121.  
 — Alliage avec Cu, **2**, 431.  
 — Fabricat., **1**, 456.  
 COKE. Fabricat., **1**, 132.  
 — Act. réductrice sur  $\text{AzO}^3\text{H}$ , **2**, 450.  
 COLLIDINE. Format., **1**, 162; **2**, 373.  
 COLLIDINE-CARBONÉS (éther et acide). Sels. Oxydat., **2**, 146-149.  
 COLLIDINES. Act. d' $\text{HgO}$ , **1**, 239.  
 — (*dihydro*). Format. Propr., **1**, 162.  
 COMBINAISONS. Conditions de leur stabilité en prés. d'un excès d'une des parties intégr., **1**, 251.  
 COMBINAISONS CHIMIQUES. Leur couleur considérée comme fonction des poids atomiques des éléments constitutifs, **2**, 430.  
 COMPOSÉS AROMATIQUES. Substit. de Cl dans leur groupe amidogène, **2**, 627-628.  
 CONCUSCONINE. Préparat. Sels. Prop. Act. des iodures alcooliques, **2**, 92-93.  
 CONCHAIRAMIDINE. Prépar. Propr. Sels, **2**, 95.  
 CONCHAIRAMINE. Prépar. Propr. Sels. Act. des iodures alcooliques, **2**, 94-95.  
 CONGLUTINE. Act. de l'eau de baryte et des acides, **2**, 465.  
 CORNEINE. Prépar. Compos., **2**, 387.  
 CORPS ORGANIQUES. Chal. de combust., **1**, 262-265.  
 COUMALANILIQUE (acide). Éther méthyl. Act. de la soude, **2**, 493.  
 COUMALIQUE (acide). Act. d' $\text{AzH}^1$ , **2**, 492.  
 — (*bromo*). Ac. Prépar. Propr., **2**, 493-494.  
 COUMARINE (*phényl*) *Dér. mono et disulfonés*. Form. Propr. Sels, **2**, 297.  
 COUMARINES. Form., **1**, 629-631.  
 — Mode de product., **2**, 628-631.  
 COUMARIQUE (*hydropara*), acide. Synth. Propr. Sels, Ether. Act. de Br. Act. d' $\text{AzO}^3\text{H}$ . *Dér. dinitré*, sels, éthers de l'ac. nitré, etc., **2**, 82-85.  
 COTON-POUDRE (des photographes), Inactivité optique, **1**, 612.  
 — pulvérulent comprimé; vitesse de propagat. de la détonation, **1**, 537.  
 — *granulé*, *id.*, **1**, 538.  
 CRÉSOL (*benzyle-p-nitro*). Form. Compos. Propr., **2**, 127.  
 — (*benzyle-dinitro-p*). Compos. Propr. **2**, 127.  
 CRÉSOLS (*amido*). Form. Propr. *dér. acétylés*, **1**, 634-635.  
 CRÉSOL (*nitroso*). Form. **2**, 242.  
 CRÉSYLAMIDACÉTIQUE (*méta*). Acide. Form: Propr., **2**, 291.  
 CRÉSYLAMINE (*o-di*). Act. de la chal., **2**, 333.  
 CRÉSYLAMINE (*éthylène-méthyl*). Bromure. Sels doubles, **2**, 133-134.  
 — (*éthylène-diméthyl*). Sels. Act. de  $\text{CH}^1$ , distillat. sèche, **2**, 134.

- (oxy). Form., 1, 401.
- CUMIDINE (*phthalopseudo*). Prépar. Propr. Compos., 2, 235.
- (*phthalobenzopseudo*). Prépar. Prop. Compos., 2, 235.
- (*benzopseudo*). Prépar. Prop. Compos., 2, 235.
- CUMIDIQUE (*phthalobenzopseudo*), acide. Form., 2, 235.
- (*phthalopseudo*), acide. Form., 2, 235.
- CUMINIQUE (alcool). Prépar. Propr., 2, 510-511.
- (*bromo-pseudo*). Acide, 2, 339.
- (*acétamido*). Acide. Form., 1, 36.
- CUMINIQUES (acide et aldéhyde). Form. Propr., 2, 295.
- CUMYLE (chlorure de). Compos. Act. de la chal., 2, 295; act. de KHO alcool., 2, 296.
- CUMYLÉTHYLIQUE (éther). Form. Propr. 2, 296.
- CUMYLIQUE (éther). Form. Propr. Constitut., 2, 511.
- CUPRO-AMMONIAQUES (composés). Prépar. et emploi dans l'industrie, 1, 135.
- CURCUMINE. Act. de H, naiss. 1, 87, act. de Br, 1, 89; act. de l'anhydr. acét., 1, 89-90, act. de POCl<sub>3</sub>, 1, 90-91.
- (*dihydrure de*). Son anhydride. Form. Propr. Oxydat. Act. de Br, 1, 88.
- (*bi et tétrabromure de*). Form., 1, 89.
- (*mono et di-acéto*). Form. et propr., 1, 89-90.
- CURCUMIQUE (Acide). Form. Propr., 1, 87.
- (*apo*). Acide. Form. Propr., 1, 87.
- CYANACÉTATE (de Mn). Propr. Compos., 2, 425-426.
- CYANAMIDE (Phényle). Prépar., 1, 42.
- Act. de l'acétamide, 2, 123-124.
- CYANAMIDES substituées. Dér. des phénols, 2, 412-414.
- CYANATE (de K). Act. de l'éther chlorocarbonique, 2, 26-32.
- (de carboxéthyle). Form. Propr., 2, 28.
- CYANATE de phényle. Prépar., 2, 337.
- Fabricat., 2, 352.
- (*iso*) de phényle. Act. sur amides, sur acides amidés et sur phénylhydrazine, 2, 484-485.
- CYANÉTHINE. Dér. Bromé. Sels, 2, 319-320.
- (*éthoxy*). Form. Propr. Sels. Réact., 2, 320-321.
- (*méthoxy*). Form. Propr. Sels. Réact., 2, 320-321.
- (*anilido*). Form. Propr. Sels. Réact., 2, 321-322.
- (*tribromo*). Form. Propr. Sels. Réact., 2, 321-322.
- (*trichloro*). Form. Propr. Sels. Réact. Oxydat. etc., 2, 322-323.
- (*mono-iodo*). Form. Propr. Sels. Réact. Oxydat. etc., 2, 322-323.
- CYANHYDRINE de l'aldéh. benzoïque. Act. de l'hydroxylamine, 1, 282.
- CYANHYDRINES. Dér. des aldéhydes, et de l'acétone. Act. de la phénylhydrazine, 2, 476-478.
- CYANHYDRIQUE (Acide). Calorics de combin., 1, 223. — Chal. de format., 1, 224. — Propr., 1, 224-229.
- CYANO-BENZINE. Form., 2, 402.
- CYANOGENE (Iodure de). Constitut., 1, 82. — Act. de SO<sup>4</sup>H<sup>1</sup>, 1, 98.
- Propr. Act. de l'humidité, de la chaleur. Condensation. etc., 1, 306.
- Attaque du verre, 1, 307-308.
- (*para*). Compos. Anal. Variétés, 1, 306-307.
- Prépar. par voie humide, 1, 556.
- Dos. dans mélange gazeux, 1, 557.
- CYANOMÉTHINE (*oxybase de la*). Prépar. Propr. Réact., 1, 42.
- CYANURATE (*éthyl-dicarboxéthylque*). Form. Propr., 2, 29.
- CYMÈNE. Form. Propr., 1, 322.
- Form., 2, 294.
- (*du camphre*). Act. de Cl; oxydat., 2, 295.
- CYMÈNE-SULFUREUX (*iso*). Acides. Act. de Br; dér. bromés. Compos. Propr., 2, 210.
- CYMÈNE (*para*). Act. de CrO<sup>4</sup>Cl<sup>1</sup>, 2, 253.
- CYNÈNE. Compos. Propr., 2, 292. — Constitut., 294.
- Form., 2, 461.
- (*di*). Form., 2, 461.
- (*dihydrochlorure de*). Form. Propr., 2, 372.
- CYNÉOL. Propr. Oxydat. *Chlorhydrate*. Act. de HI, bromures, iodure. Constit., 2, 293-294.
- CYNURÉNIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels, 1, 91. — Constit., 92.
- DAPHNÉTINE. Synth. Dér. diacétylé et dibenzoylé, 1, 630.
- Dér. éthylés et bromés, 2, 152-153.
- DAPHNÉTIQUES (*éthyl*). Acides. Form. Propr. Oxydat., 2, 153-154.

**ESSENCES PARFUMÉES.** Dosage, **1**, 562.  
**ETAIN.** Poids atom., **1**, 608.  
 — *bromures et oxybromures d'*. Prépar. Propr. Compos., **1**, 328.  
 — Dos., **2**, 268.  
 — Voy. CHLORURE.  
 — (Composés organiques de l'). Form. Compos., **2**, 123.  
 — (Protosels d'). Dosage, **2**, 518-520.  
**ETHANE (diphényl).** Form., **1**, 283, 284.  
 — (*tétraméthyle-diamido-diphényl*). Form. Compos., **2**, 135.  
**ETHANE-TRISULFONÉ (Acide).** Prépar. Propr. Sels, **2**, 508.  
**ETHANE-OXY-DISULFONÉ (Acide).** Prépar. Propr., **2**, 508.  
**ETHER IODÉ.** Primaire. Prépar. Propr. Réact. Ses *dér. primaires*, **2**, 458-459.  
**ETHERS ORGANIQUES.** Chal. de combust. **1**, 1.  
**ETHERS MIXTES.** Form., **2**, 280.  
**ETHER DICHLORÉ.** Act. de la chal. de l'eau de baryte, de l'ammoniaque aqueuse, **2**, 232-233.  
**ETHYLE (Sulfite d').** Act. de S, **1**, 327.  
 — (Sulfure d'). Combin. avec S. Act. de  $S^2Cl^2$ , de  $SOCl^2$ , de  $SO^2(OH)Cl$  et de  $SO^2Cl^2$ , **1**, 339.  
**ETHYLENE (Hydruie d').** Dérivés nitrés (rech. de *Villiers*), **1**, 322-325. — Dérivés métall., **1**, 353.  
 — (Bromure d'). Act. de la diméthylparatoluidine et de la diméthylaniline, **2**, 133.  
 — (*tétraméthyl*). Act. de Cl, **1**, 113.  
 — (*triméthyl*). Act. de Cl, **1**, 113.  
 — (*phényl-nitro*). Prépar. Propr., Réact., **2**, 571-572. — *Dér. bromé, chloré, nitrés*, 572-574.  
 — (*isophényl-nitro*). **2**, 572.  
 — (Oxyde d'). Act. de  $PH^4I$ , **2**, 459.  
**ETHYLENE-DIBENZAMIDE.** Prépar. Propr., **1**, 136.  
**ETHYLENE-DICRÉSYLE-DIAMINE.** Form. Compos. *Réduction*, **1**, 497.  
**ETHYLENE-DIPHÉNYL-DIAMINE (m-di-nitro).** Form. Comp., **1**, 496.  
**ETHYLENE-DIPHÉNYLÈNE-DIAMINE.** Form. Propr. Comp., **1**, 497.  
**ETHYLENE-DIPHÉNYL-DIAMMONIUM.** Bromure, chlorure, hydrate, sels, etc., **2**, 134-135.  
**ETHYLENE-DIPARACRÉSYLSULFONE.** Prépar. Propr., **2**, 318.  
**ETHYLENE-DIPHÉNYL-SULFONE.** Prépar. Act. d'H naiss., de Cl, de Br, de  $PCl^3$ , **2**, 313-314.  
**ETHYLENE-DISULFONÉ (Acide).** Form. Sel de Ba, **2**, 500.  
**ETHYLENE-PHÉNYLPARACRÉSYLSULFONE.** Form. Propr. Act. d'H naiss. **2**, 315.

**ETHYLÉNIQUE (méthyl-isopropyl)** glycol; form. propr., **1**, 26.  
 — glycol (*isobutyl-isopropyl*). Form. Propr., **1**, 26.  
 — (*phényl-isopropyl*). Glycol. Form. Propr., **1**, 26.  
**ETHYLIDÈNE (Chlorure d').** Act. des *éthyl et amylamines*, **2**, 374.  
**ETHYLIDÈNE-DIBENZAMIDE.** Prépar. Propr., **1**, 136.  
**ETHYLIQUE (Alcool).** Act. de  $ZnCl^2$  et  $AzH^3$ , **1**, 474.  
**ETHYLSULFONIQUE (Chlorure).** Act. sur mercaptide de sodium, **1**, 328.  
**ETOFFES NON HUILÉES.** Leur impression par alizarine ou couleurs anthracéniques, **2**, 512.  
**ERYTHRITE HEXYLIQUE.** Format., **1**, 110.  
**EUXANTHONE (Groupe de l').** **1**, 93.  
 — (Act. de l'hydroxylamine sur l') **1**, 94. — Constit., 95.

## F

**FER** Dosage, **2**, 518-520.  
 — (sels de). Act. sur pyrogallol, **2**, 121. — Act. sur bioxyde d'azote, **2**, 175-177.  
 — Séparation d'avec Cu, **2**, 268. — Dos., 269. — Sépar. d'av. urane. 269.  
 — (oxyde de). Fabric., **2**, 343.  
 — (*sesquioxyde de*). Séparat. d'av.  $Al^2O^3$ , **1**, 609.  
**FER-BLANC** (résidu de). Emploi, **1**, 132.  
**FERMENTATIONS** par *schizomycètes*, **1**, 393.  
**FERREUX (chlorure).** Dens. de vap., **2**, 33.  
**FERRIQUE (oxyde).** Act. sur sulfates à haute température, **1**, 8.  
**FERRIQUES (composés).** Fabricat., **1**, 413.  
**FERROCYNANURE (d' $AzH^4$ ).** Dos. dans eaux du gaz, **1**, 184.  
**FERS.** Dos. de S, **2**, 16.  
**FLUORESCÉINE** pyrotartrique. Prépar. Propr., **2**, 39-40.  
**FLUORESCÉINES** de l'ac. maléique. Form. Propr. Réact., **2**, 215-216.  
**FLUORÈNE p-nitré et p-amidé.** Form. Propr., **1**, 341.  
**FLUORURE PHOSPHOREUX.** Propr., Réact., **1**, 260.  
**FLUORURE (de Cu).** Prépar., **2**, 264.  
 — (oxy) de Cu. Prépar., **2**, 264.  
 — (oxy) de cuprammonium, **2**, 264-265.

GLYCOCHOLIQUE (acide). Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^+$  en prés. d'ac. acét., 1, 123.

GLYCOLLE (acétyl). Voy. ACÉTURIQUE (Acide).

GLYCOL. Solidificat. *Chlorhydrine*. Sa prépar., 1, 613.

— ( $\alpha$  et  $\beta$  *phenylméthyl*). Prépar. *Ethers*. Constitut., 1, 636-638.

— (*isobutylène*). Format., 1, 113 et 123.

GLYCOL. Act. d' $\text{AzH}^+\text{Cl}$  à tempér. élevée, 2, 373-374.

GLYCOLATE (*chloro*) de plomb. Prépar. Propr. Compos., 2, 425.

GLYCOLIQUES (*méthyl* et *éthyl*), acide. Act. de  $\text{HBr}$  sur leurs éthers, 1, 276. — Points d'ébull. de ces éthers, 1, 280.

GLYCOLS  $\alpha$  et *m*-*xyléniques*. Prépar. Propr. Ethers, 1, 7-8.

GLYCOSINE. Format., 2, 390.

— Act. d' $\text{H}^+\text{O}^+$ , 2, 532.

GLYOXAL. Form. de ses dérivés par ac. trichlorolactique, 2, 369-380.

— Act. sur combin. des aldéhydes avec  $\text{AzH}^+$ , 2, 530-532.

GLYOXAL-BISULFITE (d' $\text{AzH}^+$ ). Compos. vérit. Chal. de format., de dissolut., 1, 370-372.

GLYOXALDIPHÉNYLHYDRAZINE. Form., 2, 390.

GLYOXALINES. Act. d' $\text{H}^+\text{O}^+$ , 2, 532.

GLYOXALO-AMYLINES. Dér. alcool. Prépar. Propr. Sels. Dérivés divers, 2, 530, 532.

GLYOXIME. Form., 2, 390.

GOMME ALDÉHYDE. Form. Compos., 2, 526.

— ARABIQUE. Propr. Réact., 2, 527, 528.

GOUDRON ANIMAL. Bases y contenues, 2, 329, 330.

GOUDRONS. Propr., 1, 133, 134.

GRAISSES. Leur anal., 1, 207-212.

— de porc. Propr. Anal. Examen microscop., 1, 208-210.

— de veau. Propr. Anal. Examen microscop., 1, 208-210.

— de bœuf. Propr. Anal. Examen microscop., 1, 208-210.

— de mouton. Propr. Anal. Examen microscop., 1, 208-210.

— d'*Ilipé*, 1, 211.

GRAISSES. Solubilités dans diff. liquides, 2, 602-608.

GRAISSES ANIMALES. Leur teneur en acide gras. Solubilités de ces acides dans alcool et benzine, 2, 187-190.

— Séparat. d'avec morphine et strychnine, 2, 562-563.

GRAVITATION (loi de la), 2, 198.

GUANIDINE (sulfocamate de). Propr., 2, 424.

— (*diisobutylphényl*). Form. Propr., 2, 284.

— (*triisobutylphényl*). Form. Propr., 2, 284.

— (*dipropylphényl*). Form. Propr., 2, 286.

— (*phényldipropylphényl*). Form. Propr., 2, 286.

— (*tripropylphényl*). Form. Propr., 2, 286.

## H

HALOGÈNES. Leur échange entre combinaisons organiques et inorganiques, 2, 62, 63. — Leur dosage dans les chaînes latérales des corps aromatiques, 2, 122.

HÉLIANTHINE. — Emploi pour déterminer la basicité des acides, 1, 533-536.

HÉLICINE. Act. de  $\text{POCl}_3$ , 1, 487.

HÉMATOXYLINE. Act. des acides, du Br, des dér. azoïques, etc. Dér. divers, 1, 397, 398.

HEMLOCK (Écorce d'), Tannin y contenu, 1, 431. — Act. de Br, des acides, 432.

— (rouge de). Prépar. Propr., 2, 149.

— Dériv. acétylé. Compos. Dér. bromé, 2, 150.

HESPÉRIDÈNE. Act. de Br, 2, 294.

HEXAMÉTHYLÈNE-AMINE. Prépar. Propr. Sels, 2, 529, 530.

HEXYLE (Iodure d'). Action de l'iode à  $250^\circ$ , 2, 534.

HIPPARAFFINE. Propr. Const. Action des acides, 1, 130.

HIPPURIQUE (acide). Act. du phénol et de  $\text{SO}^4\text{H}^+$ , 2, 553-554.

HIPPURIQUES (Acide et éthers). Synth., 2, 580.

HUILLE. Sa compos. et ses qualités, eu égard à la nature des plantes qui l'ont formée, 1, 60-63.

— (distribution et origine de Ph dans la), 1, 63-66.

— (distillat. de la). Emploi des produits, 1, 132, 134.

— (gaz de la). Influence de la température de distillat. sur sa comp., 1, 391, 392.

— (du bassin de la Ruhr). Comp. et chal. de combust., 1, 591-596.

— de Ronchamp. Chal. de combust., 375-380.

HUILE de foie de morue. Extract d'alcaloïdes y contenus, 1, 406.

HUILES. Leur dos. par  $\text{BrO}_3\text{Na}$ , 1, 181.

- (méthyl.) Form. Prop. *Pierate*, **1**, 512.  
 — (éthyl.) Form. Propr., **1**, 513. — Act. de NaHO alcool, **1**, 514.  
**INDOL-CARBONIQUE (méthyl)**. Acide. Prépar. Prop., **1**, 512.  
 — (éthyl.) Acide. Prépar. Propr., **1**, 513.  
 — (phényl.) Acide. Format. Propr., **1**, 514.  
**INDOPHÉNINE**. Format., **1**, 513.  
**INDOXYLE**. Form., **2**, 138.  
 — (*bromo*). Form., **2**, 138.  
**IODE**. Son oxydat. dans nitrification naturelle, **2**, 432.  
 — (solutions titrées d'). Prépar., **2**, 516-518. — Act. sur combin. organ. à haute tempér., **2**, 553, 554.  
**IODIQUE (Anhydride)**. Essai de synthèse, **2**, 432.  
**IODOFORME**. Oxydat., **1**, 423.  
**IRIDIUM (chlorure d')**. Combin. avec chlorhydrate de *mono, di et tri*-méthylamine, **1**, 153-155.  
**ISATINE** et dér. substitués. Fabricat., **1**, 464.  
 — Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et d' $\text{AzO}^2\text{Na}$ , **2**, 140.  
 — (*méthylpseudo*). Oxydat. Form. Prop., **1**, 512-513.  
 — (*éthylpseudo*). Form., **1**, 514.  
**ISATIQUE (méthylpseudo)**. Acide. Format., **1**, 513.  
**ISÉTHIONIQUE (Acide)**. Dérivés, **2**, 40-43.  
 — (éthyl), acide. Form. Propr. Sels. **2**, 42-43.  
**ISOBUTÉNYLE**. (chlorure d'). Action d'HCl conc., **1**, 112.
- J**
- JUGLON**. Compos. Prop. Réact., **2**, 388.  
**JUS SUCRÉS**. Décolorat. et purificat., **1**, 460 et 461.
- L**
- LACMOIDE**. Prépar. Prop. Réact., **2**, 632.  
**LACTATE** de CaO. Distillat. sèche, **1**, 49.  
**LACTIQUE (acide)**. Décompos. par CaO, **1**, 417. — Constitut., **1**, 434.  
 — (*m-nitrophényl*). Acide. Sa  $\beta$ -lactone, **1**, 481.  
 — (nitro-phényl- $\beta$ ), acide. Préparation. Prop. Act. de  $\text{HBr}$ , **1**, 481-482.  
 — (*trichloro*). Act. des amines. Formation de dérivés du glyoxal, **2**, 390.  
**LACTIQUES (nitrophényl- $\beta$ )**, acides. Leur étherificat., **2**, 631, 632.  
**LACTIQUES (éthers)**, par act. de  $\text{P}^2\text{O}^5$  sur acide *p* nitrophényllactique, **2**, 485.  
**LACTONE (oxy)**. Format., **1**, 336.  
 — (*capro*) normale. Form., **2**, 542.  
**LACTONES**. Format. par acides acétoniques, **2**, 566, 567.  
 $\beta$ -**LACTONES aromatiques**. Act. d' $\text{AzH}^3$  et des bases aromat., **2**, 485.  
 — *p* (nitrophényl). Act. d' $\text{AzH}^3$ , **2**, 485. — Act. de l'aniline, 486.  
**LACTOSAZONE (Phényl)**. Format., **1**, 625.  
**LACTOSE**. Act. de  $\text{CuO}^2\text{H}^2$ , **1**, 24.  
**LACTOSINE**. Prop. Comp. Extrait, **1**, 620, 622.  
**LAITS**. Dosage rapide des mat. fixes, **1**, 73.  
**LANTHANE (peroxy. de)**, **1**, 56.  
**LAURYLE (chlorure de)**. Propr. Act. des phénols, **2**, 522-523.  
**LÉVULIQUE (Acide)**. Act. de Br, **2**, 389.  
**LÉVULOSE**. Act. de HCY, **1**, 530.  
**LÉPIDINE-SULFONÉ (Acide)**. Form., **2**, 332.  
**LEUCANILINE (hexaméthyl para)**. Formation et prop., **1**, 190.  
**LEUCINE**. Act. du *penicillium glaucum*, **2**, 465.  
**LEUCORASES** de la série de la rosaniline. Fabricat., **1**, 460.  
**LEUCOGALLOL**. Form., **2**, 66.  
**LEUCOMAINES**. Exposé des recherches de *Gautier* et divers auteurs. Propr., **1**, 158-162.  
**LIES DE VIN**. Dos. de l'acide tartrique, **2**, 265.  
**LIGNOCÉRIQUE (Acide)**. Son isomère, **1**, 390, 391.  
**LIQUEUR DE FEHLING**. Act. de la lumière, **2**, 258.  
**LIQUIDES inséparables par distillation**. Leurs dissolut., **2**, 32.  
**LITHIUM (carbonate de)**. Sa solubil. dans  $\text{H}^2\text{O}$  à div. temp., **1**, 123.  
 — acétates doubles de, **2**, 52.  
**LUTÉOCHROMIQUES (Nitrate, nitro-sulfate, nitro-chloroplatinate, chlorure, chloroplatinates, chloromercures, bromure, etc. Préparation. Composition. Propr., 2, 201-204.**  
**LUMIÈRE**. Rôle dans réactions chimiques, **2**, 257-258.

- Méconique (isonitroso)**, acide. Form. Sels. Propr., 2, 407.
- Mélessique (acide)**. Compos., 2, 143. — (alcool). Format., 1, 339. — Propr. Compos., 1, 390.
- Mélinosine**. Constitut., 1, 39.
- Mélinosine-trisulfoné (acide)**. Prépar. Propr., 1, 39.
- Mercaptan (éthyl)**. Act. de l'ac. diazobenzolsulfoné, 2, 377. — Act. du chlorure de diazobenzol, 2, 373. — (phenyl). Prépar., 2, 378.
- Mercaptide (de Na)**. Act. de  $\text{SOCl}_2$  et du chlorure éthylsulfonique, 1, 327 et 328. — Act. du soufre, 1, 338.
- Mercure-diéthyle**. Act. de  $\text{MnO}^+\text{K}$ , 1, 23.
- Mercure-éthyle** (chlorure et hydrate de). Form., 1, 23.
- Mercure-diméthyle**. Oxydat. par  $\text{MnO}^+\text{K}$ , 1, 23.
- Mercure-méthyle (chlorure de)**. Form., 1, 23.
- Mercure-diphényle**. Oxydat. par  $\text{MnO}^+\text{K}$ , 1, 23.
- Mercure-phényle** (chlorure de). Form., 1, 23.
- Mercuriques (oxydes et sels)**. Act. de l'allylène, 1, 234, 235.
- Mésityle (oxyde de)**. Act. sur amides en prés. de  $\text{ZnCl}_2$ , 2, 281.
- Mésitylène (azo)**. Préparat. Propr. Réduction, 1, 505. — (benzyl). Act. de la chaleur, 2, 177-180.
- Mésosaxique (acide)**. Form. Sels, 1, 570, 571.
- Métaldéhyde**. Chal. de form. et de combust., 2, 577.
- Métaux du groupe magnésien**. Leurs peroxydes. Prépar. Propr., 2, 199, 200.
- Méthane (di et tribenzylo)**. Form. Propr., 1, 33.
- (ditolyl). Form., 1, 50.
- (triphényl). Dériv. violets (rech. de Fischer et Kærner), 1, 190.
- (diamido-diphényl). Préparat., 2, 576.
- (diamidotriphényl). Act. sur les phénols, crésylois, thymol, etc., 2, 578.
- (triphénylbrome). Act. de sulfo-cyanure d' $\text{AzH}_2$ , de  $\text{KHS}$ , de  $\text{K}_2\text{S}$ , de  $\text{KC}_2$ , des métaux, d' $\text{Al}^+\text{Cl}_2$ , 1, 505, 506.
- (triphényl). Ses dér. amidés, 1, 503, 508.
- (triphénylamido). Form. Propr., 1, 521.
- (dibromo-dinitro). Dér. chlorés. Prépar. Propr., 1, 433, 434.
- (chlorobradinitro), 1, 434.
- (dichlorodinitro), 1, 434.
- (triphénylamido). Prépar. Propr. Sels. Dérivés divers. Réact., 1, 117, 120.
- (phényltriphénylamido). Form., 1, 119. — Act. de Br., 1, 120.
- Méthionique (acide)**. Form. Compos., 2, 41.
- Méthylamine (nitrodi)**. Sa réduction, 2, 458.
- (triphényl). Form. Propr. Compos. Dér. nitrosés, 1, 506, 508.
- (phényl-triphényl). Form. Propr. Compos. Dér. nitrosés, 1, 506, 508.
- (o et p-crésyltriphényl). Form. Propr. Comp. Dér. nitrosés, 1, 506, 508.
- (triphényl). Format. Propr., 1, 521.
- Méthylbenzoyle (monochloro)**. Prépar. Propr. Comp. Act. de  $\text{PCl}_5$ , oxydat., 1, 602, 606.
- (bromé). Act. sur les amides, 2, 634.
- Méthylène (chlorure de)**. Prépar. Act. de  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , 1, 81, 82.
- (dioxyéthyl). Form. Propr., 1, 81.
- (chlorobromure et bromiodure de). Propr., 2, 454.
- (iodure de). Act. sur  $\text{NaOC}^+\text{H}$ , 2, 454.
- (dérivés du). Compos. Propr., 2, 455.
- Méthylène-disulfoné (acide)**. Prépar. Propr. Sels, 2, 509.
- Méthylène-phthalide**. Form., 2, 537. — oxyde, 2, 539.
- Méthylène-phthalyle**. Form., 2, 535. — Dér., bromé, 2, 539.
- Méthylque (alcool)**. Act. de  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{AzH}_2$ , 1, 474.
- Méthylsulfinate (trichloro) de K**, 2, 323.
- (dichloroxy) de K, 2, 324.
- Méthylsulfonique (acide)**. Form. Chlorure. Amide. Sels. Anilide, 2, 323.
- (trichloro), acide. Form. Act. de  $\text{KC}_2$ , 2, 323. — Anilide. Chlorure, 2, 324.
- (dichloro) acide. Form. Chlorure, amide, 2, 324, 325.
- Molybdène (sulfure de)**. Réduct., 1, 559.
- dos., poids atom., 1, 560.
- (combin. sulfurées du), 2, 366-368.
- Molybdique (persulfu)**, acide. Comp. Propr., 2, 367.
- Molybdate**, Act. d' $\text{H}^+\text{O}$ , 2, 36,



- (*benzoyl-β-di*). Form. Propr., **2**, 471.
- β-NAPHTYLAMINE-SULFONÉS** (acides). Fabricat., **1**, 454.
- NAPHTYLE** (*di*) oxysulfure de. Form., **2**, 633.
- (*nitro*) oxysulfure de. Form., **2**, 633.
- (cyanures de). Act. de KHO alcool, **2**, 298.
- β-NAPHTYLE** (*chlorure et bromure* de). Form. Propr., **2**, 373.
- NAPHTYLÈNE-DINAPHTYLE** (oxysulfure de). Form. Propr. dér., **2**, 632.
- β-NAPHTYLIQUE** (aldéhyde). Form. Propr., **2**, 373.
- NÉVRIDINE**. Compos. Propr., **1**, 392.
- NICKEL**. Séparat. d'avec le zinc, **1**, 80 et 456.
- Séparat. d'av. Cu, **2**, 268. — Dosage, **2**, 269.
- Fabricat., **1**, 456.
- (sels basiques de). Form. Compos., **2**, 121.
- NICOTIANIQUE** (*homo*). Acide. Son oxydat. par  $MnO^4K$ , **1**, 105-108.
- NICOTINE**. Combin. av.  $CH^4I$ . Mat. color. formée par act. de KHO, **1**, 197. — Act. de  $CS^2$ , d' $H^4O$  bouill. sur chloroplatinate, **1**, 239. — Act. de Na, **1**, 246.
- NICOTINIQUE** (oxy). Ac. Form. Propr. Réact., **2**, 492, 493, 494.
- (*chloro*). Ac. Form. Propr. Réact., **2**, 492, 493, 494.
- (*phénoxy*). Ac. Form. Propr. Réact., **2**, 492, 493, 494.
- (*méthoxy*). Ac. Form. Propr. Réact., **2**, 492, 493, 494.
- (*bromoxy*). Ac. Form. Propr. Réact., **2**, 492, 493, 494.
- (*bromophénoxy*). Ac. Form. Propr. Réact., **2**, 492, 493, 494.
- NITRAMINES SUBSTITUÉES**. Dér. des dialkyltoluidines isomères. Constit. Propr., **2**, 545-546.
- NITRATION** de l'aniline, de l'acétanilide, de la *p*-toluidine, de la *p*-acétotoluide, de l'*o*-toluidine, de l'*o*-acétotoluidine et d'autres amines ou de leurs dérivés, **1**, 441-444.
- NITRE**. Exploitat., **1**, 248.
- NITRÉTHANE**. Act. de l'aldéh. benzoïque, **2**, 574.
- NITRIFICATION NATURELLE** (oxydat. de l'iode dans la), **2**, 432.
- NITRILE** (*benzo*). Prépar. nouv., **2**, 209.
- (*Cinnamo*). Prépar. nouv., **2**, 209.
- (*isophthalo*). Form. Propr. Transform. en amide, **2**, 469-470. — Transform. en éther et amidine, **2**, 470-471.
- (*teréphthalo*). Form. Propr. Transform. en amide, **2**, 469-470. — Transform. en éther et amidine, **2**, 470-471.
- (*benzo*). Form., **1**, 335.
- (*o* et *p-tolu*). Form., **1**, 335.
- (*isobutylorthotolu*). Form. **1**, 340.
- NITRILES**. Act. de l'hydroxylamine, **1**, 282.
- Dérivés des aldoximes, **2**, 211-212.
- Format., **2**, 376.
- NITRILES OXYGÉNÉS et CHLORÉS**. Leur volatilité, **2**, 455.
- NITRILE** (*benzo*). Act. de  $SO^4H^2$ , **2**, 229-230.
- NITRILES**. Dér. des amides. Leur prépar., **2**, 251-252.
- NITRIQUE** (acide). Fabric., **2**, 347-355.
- (acide). Dos. rapide, **2**, 442. — Act. réductrice du coke, **2**, 450. — Act. sur matières végétales, **2**, 453. — Act. sur amides, acides amidés, amines, urée, urées méthylques, acides bibasiques, **2**, 456.
- (Ether). Act. de la chaleur, **2**, 277.
- NITRITE D'AMYLE**. Act. sur alcools propylique et isopropylique, **2**, 275.
- NITROMÉTHANE**. Act. de l'aldéhyde benzoïque, **2**, 571-574.
- NITROSYLE** (bromures de). Form. Propr. Compos., **2**, 199.
- NOIR D'ANILINE**. Prépar. Propr., **1**, 332-334.
- NONODÉCYLCARBONIQUE** (acide). Prépar. Propr., **2**, 228.
- NONYLAMIDE**. Act. de Br., **2**, 252.

## O

- OBSIDIENNES**. Act. de la chaleur, **1**, 307.
- OCTODÉCYLCARBONIQUE** (acide). Prépar. Propr. Sels, **2**, 228.
- OCTODÉCYLIQUES** (alcool et éthers). Prépar. l'Propr., **2**, 228.
- OCTOXYLIQUE** (acide). Propr., **2**, 252.
- (*amide*). Form., **2**, 252.
- OCTYLAMINE**. Form., **2**, 252.
- OCTYLAMINES** (*mono, di, tri*). Form. Propr., **1**, 475.
- OCTYLIQUE NORMAL** (alcool). Act. de  $ZnCl^2$  et  $AzH^3$ , **1**, 475.

- Chal. de fusion, de dissolut., de neutralisat. Propr. Solubilités, etc., **1**, 218, 221.
- (tribromo) bromé. Prépar. Propr. Chal. de format., **1**, 372, 375.
- (o et p-azo). Prépar. Propr. Compos., **1**, 395. — Dérivés chlorés et nitrés, réactions colorées, etc., **1**, 396.
- (trichloro). Form., **1**, 396.
- (nitroso). Propr. Réact. Constitut., **2**, 543, 544.
- (nitroso). Form., **1**, 299. — Leurs éthers, **1**, 299.
- (benzoylnitroso). Form. Compos. Propr., **1**, 299.
- (éthylcarbonylnitroso). Form. Compos. Propr., **1**, 299.
- (méthylcarbonylnitroso). Form. Compos. Propr., **1**, 299.
- (acétylnitroso). Form. Compos. Propr., **1**, 299. (Voy. le mot Oxime.)
- PHÉNOL-SULFONÉ (amido). Acide. Form., **2**, 370.
- PHÉNOL p et o SULFONÉS. Acides. Fabricat., **1**, 463.
- PHÉNOL-SULFONÉS (amido). Acides. Prépar. Act. de la chal. Constit., **2**, 369.
- PHÉNOMALIQUES (trichloro). Acide. Prépar., **2**, 43. — Propr. Constitut., **2**, 44, 45.
- PHÉNYL-ACÉTIQUE (o-nitro-o-oxy). Acide. Prépar. Réduct. en solut. alcaline, **1**, 137.
- (azoxy-o-oxy), ac. Form. Propr. Sels, Réact., **1**, 38-40.
- (azo-o), ac. Form. Propr. Sels. Réact., **1**, 38-40.
- (hydrazo-o-oxy), ac. Form. Sels, **1**, 39-40.
- (o-amido-oxy), ac. Form. Sels, **1**, 40, 41.
- (chloro-o-amido-oxy), anhydride. Form. Propr. Sels, Réact., **1**, 41.
- (azo). Ac. Compos. Propr. Sels, **1**, 111.
- oxy). acides. Prépar. par cyanure de benzyle, **1**, 517, 518.
- (o-oxy). acide. Dérivés, **2**, 139-140.
- PHÉNYLACÉTIQUE (aldéhyde). Sa nitration, **2**, 67.
- PHÉNYL-ACÉTO-AMIDIQUE (éther). Form. Propr. Sels, **2**, 467, 468.
- PHÉNYL-ACÉTO-SUCCINATE d'éthyle. Prépar. Propr., **1**, 337.
- PHÉNYLAMIDE (carbodiisobutyl). Form., **2**, 264.
- (carbodipropyl). Form., **2**, 266.
- PHÉNYLAMINE (benzoyl-β-naphtyl). Prépar. Propr., **2**, 479.
- (p-oxy-di). Form. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 481, 483.
- (nitroso-p-oxy-di). Form. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 481-483.
- (diméthyl-p-oxy-di). Form. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 481, 483.
- (diéthyl-p-oxy-di). Form. Propr., Constitut. Réactions, **2**, 481, 483.
- (isobutyl-p-oxy-di). Form. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 481, 482.
- (diacétyl-p-oxy-di). Form. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 481, 483.
- (dinitrodibenzoyl-p-oxy-di). Form. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 481, 483.
- (formyl-p-oxy-di). Form. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 481, 483.
- PHÉNYLE (diamidodibromo). Format., **1**, 302.
- o-PHÉNYLÈNE-DIACÉTIQUE (acide). Prépar. Propr. Sels, **1**, 487, 488.
- PHÉNYLÈNE-DIAMINE (trinitro-méta). Format., **1**, 441.
- o-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Act. de Fe<sup>3</sup>Cl<sup>4</sup>, **2**, 135.
- PHÉNYLÈNE-DIAMINE (monoacétyl). Form. Propr., **1**, 398.
- PHÉNYLGLYCOLIQUE (oxy). Acide. Prépar. Constitut., **2**, 140.
- PHÉNYLGLYOXYLIQUE (o-oxy). Acide. Form. Propr., **2**, 140.
- PHÉNYLHYDRAZINE. Act. sur éthers d'imines azidines, **1**, 281.
- Act. sur furfuro, aldéhydes benzoïque et salicyl., glyoxal, sur benzylidénacétone, benzophénone, isatine, sur acides pyruvique, mésosallique, phénylglyoxylique, **1**, 574-576.
- Combin. avec sucres, **1**, 624, 626.
- Act. sur oxynaphtoquinone, **2**, 386. — Act. sur éthers imidiques, **2**, 399, 400. — Act. des éthers acétyl-acétiques substitués, **2**, 402.
- De l'éther succinyl-succinique, **2**, 403. — De l'éth. diacétylsuccinique, **2**, 405. — Act. sur cyanhydrides, **2**, 476.
- (benzylidène). Act. des chlorures organiques, dér. mélanitré, **2**, 405. — Dér. oxy-dibromé, **2**, 490.
- PHÉNYLHYDRAZINE - ACÉTYLACÉTIQUE (éther). Form., **2**, 237-238.
- PHÉNYLITANALIQUE (acide). Form., **1**, 624.
- PHÉNYLIQUES (phosphates). Leur nitration, **2**, 126, 129.
- (p et o-nitro) éthers. Prépar., **2**, 369.
- PHÉNYL-LACTIQUE (o-nitro-bromo) acide. Form., **1**, 334.
- PHÉNYL-PARACONIQUE (acide). Constit., **1**, 624.

- PINACOLINES ( $\alpha$  et  $\beta$ -benzo). Form. Compos. Propr., 1, 572, 573.
- PIN (*écorce de*). Acide tannique. Dér. bromé, 2, 150.
- (*rouge de*). Prépar. dér. pentabromé, 2, 150, 151.
- PINNOÏTE. Compos., 2, 198.
- PIPÉRIDINE (naturelle et de synthèse). Réact. et propr. comparées à celles de la pyridine, 1, 176, 181. — Leur identité, 1, 293.
- Synth. par hydrogénat. dir. de la pyridine, 1, 191, 192. — Act. de Na, 1, 245.
- méthyl et  $\gamma$ -éthyl. Form. Propr. Sels, 1, 293.
- ( $\alpha$ -isopropyl). Form. Propr., 2, 323, 329.
- (iodo-tétraméthyl). Form. Compos. Propr. Sels, 2, 383, 384.
- (iodo-triméthyl). Form. Compos. Propr. Sels, 2, 383, 384.
- PIPÉRIDINIQUES (Bases) de synthèse, 2, 562.
- PLATINE. Dos., 2, 269.
- PLATRE. Durcissement, 1, 608, 609.
- PLOMB (Sulfure de). Dépôt spéculaire, 2, 51.
- (sels et blanc de). Fabric., 2, 343, 344.
- (Peroxyde de). Pur. Fabric., 2, 349.
- POIDS MOLÉCULAIRES des liquides. Relation av. vitesse de vaporisation, 1, 423 et 2, 430.
- POTASSIUM (Sels de). Act. d' $\text{AzH}^3$ , 1, 552-556.
- (Chlorure de). Act. de  $\text{CO}^2$  en prés. des carbonates d'amines, 1, 578.
- POUSSIÈRES (Explosions des), 2, 442.
- PROPARGYLE (*iodure et tri-iodure de*). Prépar. Propr., 1, 433.
- PROPARGYLIQUE (alcool). Act. de Ph + Hl, 1, 433.
- PROPIOCHLORHYDRINE éthylidénique. Propr. Réact., 2, 279.
- PROPIONAMIDE (iodo). Prépar. Propr., 1, 617.
- PROPIONIQUE (*m-nitrophényl*,  $\beta$ -bromo). Acide. Préparat. Propr., 1, 480, 481. — Act. de  $\text{CO}^2\text{Na}^2$  en solut. bouill., 1, 481.
- ( $\alpha$ -éthyl-amido). Acide. Prépar., 1, 615.
- (nitrophényl- $\beta$ -bromo). Act. d' $\text{AzH}^3$  de KHO de l'aniline, 2, 485, 486.
- ( $\alpha$ -phényl-hydrazido). Acide. Form. Propr. Réact., 2, 476-478.
- ( $\alpha$ -anilido). Acide. Form. Propr. Réact., 2, 478, 478.
- ( $\beta$ -dibromo-dichloro). Acide. Form. Propr., 2, 502.
- PROPIONIQUES (Acide). Dérivés halogénés de substitution (*L. Henry*). Préparat. Propr., 1, 617.
- ( $\beta$ -chloro). Ac., 1, 617.
- (Ethers). Substitués, 1, 617.
- PROPIONYLE  $\alpha$  et  $\beta$ -CHLORÉS (Chlorure de). Form., 1, 617.
- PROPYLÈNE (*phénylnitro*). Form. Propr. Réact. Dér. bromés et nitrés, 2, 574.
- PROPYLÈNE-DISULFONÉ (Acide). Prépar. Propr. Sels, 2, 507, 508.
- PROPYLIDÈNE (Acétate de). Form., 1, 22.
- PROPYLIDÉNO-DIPROPYLIQUE (Ether). Prépar. Propr. Réact., 1, 22.
- PROPYLIQUE (Alcool). (Voy. au mot ALCOOL PROPYLIQUE.)
- (iso). Alcool. Act. du nitrite d'amyle, 2, 275.
- PROPYLPHÉNYLE (Cyanure de). Form. Propr., 2, 293.
- PRUSSIATES. Fabricat., 1, 461.
- PROMAINES. Form. dans le choléra, 1, 98, 102.
- PURINE (*oxyméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*dichloroxyméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*trichlorométhyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*diéthoxychlorométhyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*dichloroxydiméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*diéthoxy-oxyméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*oxydiméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*éthoxychloroxydiméthyl*). Form. Comp. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*diéthoxyloxydiméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 404.
- (*diol trioxydiméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*diéthoxydiméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*trioxydiméthyl*). Form. Compos. Propr. Sels. Réact., 1, 401 à 405.
- (*trioxyméthyl*). Form. Propr. Réact. Constit., 2, 408, 412.
- (*dichloroxydiméthyl*). Form. Propr. Réact., Constit., 2, 408, 412.
- PURPURINE. Oxydat., 1, 343.
- PYRÈNE-QUINONE (*dioxy*). Fabricat., 2, 348.

- (*tribromo der. octacétylé*, 2, 332.
- QUINACUPREA (Ecorce de). Alcaloides y contenidos, 2, 88; 2, 132.
- QUINALDINE (*dichloro*). Form. Propr., 2, 46.
- QUINALDINE o m p CARBONIQUES (Acides). Prépar. Prop. Sels, 2, 557.
- QUINALDINES (*nitro et amido*). Form. Sels. *Dér. sulfonés*, 2, 594, 596.
- (*oxy*). Form. Hydrures. Sels. Propr. Réact., 2, 396, 397.
- (*triméthyl*). Form. Sels. Propr., 2, 397.
- (*3-naphto*). Form. Sels. Propr., 2, 558.
- (*3-naptho-γ-oxy*). Form. Propr., 2, 560.
- (*naphto*). Form. Propr., 2, 560.
- (*o et p-tolu-oxy*). Form., 2, 559.
- QUINALDINE-SULFONÉS (Acides). Fabricat., 1, 459.
- QUINALDINE (*diméthyl*). Form. Propr., 2, 249.
- QUINHYDRONE (*oxy*). Prépar. Compos., 2, 220.
- (*di*). Form. Compos., 2, 221.
- QUININE. Exist. dans *Quina cuprea*. Sels, 2, 132.
- (*Homo*). Exist. dans *Quina cuprea*. Sels, 2, 132.
- QUININE (chlorure de). Form. Propr. Act. de KIO alcool, 2, 240.
- QUINISATINE. Act. de l'hydroxylamine et de son chlorhydrate, 2, 141.
- QUINISATOXIME. Form. Constit., 2, 141.
- QUINIZINE (*oxyméthyl*). Form. Constit. Act. des acides, des aldéh., 1, 407, 408.
- (*diméthyl oxy*). Form. Propr. Réact., 1, 408.
- (*o et p toluoxyméthyl*). Form. Propr., 1, 408.
- (*α et β-naptho oxyméthyl*). Form. Propr., 1, 408.
- QUINIZINE (*méthyl oxy*). Form., 2, 237. — Propr., 238-239.
- (*isonitrosométhyl oxy*). Form., 2, 239.
- (*isonitrosométhyl dioxy*). Form., 2, 239.
- (*diméthyl oxy*). Form., 2, 239.
- QUINOCHROMINE. Form. Propr. Réact., 1, 483.
- QUINOLÉINE. Act. de la chaleur, 2, 126.
- du goudron de houille. Impuretés, 2, 491.
- (*oxy*). *Dér. amidé*. Oxydat. *Dér. azoïque*, 2, 392, 394.
- (*dioxy*). Form., 2, 393.
- (*α-cétyl-β-méthyl*). Form. Propr. Sels. Oxydat., 2, 398, 399.
- *α-propyl-β-éthyl*. Form. Propr. Sels. Oxydat., 2, 398, 399.
- (*α-butyl-β-propyl*). Form. Propr. Sels. Oxydat., 2, 398, 399.
- (*α-hexyl-β-amyl*). Form. Propr. Sels. Oxydat., 2, 398, 399.
- (*anthra*). Form., 1, 286.
- (*paradibromo*). Prépar. Propr. Sels. Constitut., 1, 287.
- *α-dibromo*. Constit., 1, 288.
- (*oxy*). Form. Propr., 1, 288.
- (*paracyano*). Form. Propr., 1, 347.
- (*α-oxy-γ-méthyl*). Form. Sels. *Tetrahydure*, 1, 347, 348.
- (*trichloro*). Form. Propr., 2, 554, 555.
- (*méthyltrichloro*). Form. Propr., 554, 555.
- β-QUINOLÉINE-CARBONÉ (*α-chloro*). Act. de. Form., 1, 632.
- *α-oxéthyl*. Acide. Form. Propr., 1, 632, 633.
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE (*para*). Acide. Form. Constit., 1, 347.
- QUINOLÉINES (*γ-oxy-α-méthyl*). Form. Propr. Constitut., 2, 558.
- *δ-oxy-α-méthyl*. Form. Propr. 2. Constit., 2, 558.
- (*trihydro-cétyl*). Form. Propr. Sels. Réact., 2, 561.
- p-QUINOLÉINE-SULFONÉ (Acide). Form. Constit. Sels. Propr., 1, 283.
- *γ-méthyl-α*. Acide. Form. Propr. 1, 347.
- QUINOLÉINE-SULFONÉS. (Acides). *Dér. méthyles*. Prépar. Prop. Constit., 2, 557, 558.
- QUINOLÉINE (*di*). Form. Propr. Oxydat. Sels. Prop. Réact., 2, 240-248.
- (*m-chloro*). Prépar. Sels. Propr. *Dér. nitrés*. Act. de CH<sup>3</sup>I, 2, 248-249.
- QUINOLÉINE-méta-CARBONÉ (*tétrahydro*) acide. Prépar. Act. de CH<sup>3</sup>I, 2, 245.
- QUINOLÉINES (*oxy*). Oxydat. Act. de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, 2, 243.
- (*o-oxhydrocétyl*). Form. Propr. Réact., 2, 244.
- (*éthoxy*). Form. Propr. Réact., 2, 244.
- (*éthoxyhydro*). Form. Propr. Réact., 2, 244.
- (*éthoxyhydrocétyl*). Form. Propr. Réact., 2, 244.
- (*diméthyl*). Synth. Propr. Sels, 2, 245.
- (*tolu*). Prépar. Propr., 2, 245-246.
- (*o-oxytolu*). Prépar. Propr., 2, 245-246.
- (*p-méthoxy*). Prépar. Propr., 2, 245-246.

- Act. de HBr sur leurs éthers, **1**, 279. — Points d'ébullit. de ces éthers, **1**, 280.
- SAMARIUM (Perox. de), **1**, 56.
- Prépar. Poids atom. Spectre. Propr. Sesquiox. Hydrate. Sels doubles. Sels minéraux et organiq. Leurs propr. et compos. (rech. de Clève), **1**, 162-172.
- SAPONÉTINE. Form. Compos. Propr., **1**, 96.
- SAPONINE. Prépar. Propr., **1**, 95. — Sels. Act. des acides, **1**, 96.
- SARCOSINE. Son anhydride. Ses sels. Son oxydat. Sa constitut., **1**, 303.
- SARCOSINE-MÉSOURIQUE (Acide). Form. Propr. Sels, **2**, 553.
- SARCOSINURIQUE (Acide). Form. Propr. *Dér. bromé*. Sels. Act. d'AzH<sup>3</sup>, d'H<sup>3</sup>S, **2**, 552-553.
- Sel. AMMONIAC iodifère naturel. Format., **1**, 129.
- SÉLENIUM (Composés halogénés du). Form. Compos. Propr. Réact., **1**, 429-430.
- (Oxydure de). Prépar. Propr., **2**, 37. — Act. de HCl, **2**, 38.
- (Sélénio-chlorure de). Form. Propr., **2**, 38.
- (Chlorure de). Form. Propr. Réact., **2**, 36-39.
- SÉLÉNIO-CYANATE (de R). Act. de Cl, Br, **1**, **2**, 418.
- SÉLÉNIO-URÉE. Act. des hydracides en prés. d'O, **1**, 58-60, 583-585. — Act. de Cl et de Br, **1**, 585-588.
- SELS. Leur neutralité chimique, **1**, 530-536.
- SELS DOUBLES. Act. de l'eau, **1**, 558.
- SEMEN-CONTRA (Essence de). Act. d'HCl, **2**, 372. — Compos. Act. de Ph<sup>3</sup>O<sup>3</sup>, **2**, 461.
- (Essence de). Compos. **2**, 202-204.
- SÉNÉVOL (*isobutylphényl*). Form. Propr., **2**, 283.
- SÉNÉVOLS. Act. sur acides amidés, **1**, 409-411.
- SERPENTINES. Act. des acides minér., **1**, 218.
- SCHIZOMYCÈTES. Fermentations qu'ils provoquent (*Fitz*), **1**, 333.
- SCHOENITE. Fabricat., **1**, 528.
- SILICATES ALCALINS. Fabricat., **2**, 416.
- SILICE. Act. sur chlorures alcalins fondus, **1**, 258.
- SODIUM. Fabric., **2**, 343.
- SODIFICATION (Points de). Méthode pour les déterm., **2**, 613-617.
- SOLUBILITÉ (loi générale de la). Expression mathémat., **2**, 97-98.
- SOLUTIONS SALINES. Hauteurs qu'elles occupent dans tubes capillaires, **1**, 251. — Phénomènes qui accompagnent leur format. (*Mendéléeff*), **1**, 252.
- SORBINE. Act. de CuO<sup>3</sup>H<sup>3</sup>, **1**, 24.
- SOUDE LE BLANC (Résidu de). Désulfuration, **1**, 458.
- SOUDE. Fabric., **2**, 270-273.
- SOUDE. Fabricat., **2**, 256.
- SOUFRE TOTAL. Dos. dans eaux du gaz, **1**, 181.
- SOUFRE CRISTALLISÉ. Forme particulière. Format., **2**, **1**; **2**, 175.
- Dos. dans aciers, fers et fontes, **2**, 16.
- SOUFRE. Changement allotropique à très basse température, **1**, 79.
- (*chlorure de*). Constitut. Act. de div. agents, **1**, 331.
- (*fluorure de*). Prépar., **1**, 353.
- Fabricat., **2**, 346.
- SPARTÉINE. Propr. Réact., **1**, 143.
- STABONAPTE. Prépar. Propr., **1**, 427-428.
- STANNATES (*bromo*). De Na, de Ca, de Mg, Fe, Ni, Co. Form. Propr. Compos., **1**, 327.
- STAURITIDE. Analyse complète, **2**, 427-429.
- STÉARYLE (Chlorure de). Éthers, Propr., **2**, 523.
- STILBÈNE (Chlorure de). Form., **1**, 510.
- STILBÈNE-DIAMINES (*dioxy*). Form. Sels. Act. des acides. Constit. *Dér. acétylé*. *Dibenzoylé*, **2**, 312-313.
- STRONTIANE. Fabricat., **1**, 457, 462.
- (*carbonate de*). Fabricat., **1**, 462.
- Fabricat., **2**, 342.
- Carbonate de. Fabric., **1**, 411.
- STRONTIUM. Sépar. d'avec Ca, **1**, 126.
- STRYCHNINE. Séparat. d'avec graisses animales, **2**, 562.
- STYCÉRIQUE (*o-nitro*). Acide. Form. Propr., **1**, 335.
- STYPHNIQUE (Acide). Constitut. Act. d'AzH<sup>3</sup>, sur son éther éthylique, **1**, 441.
- STYROL (*métanito*). Form. Propr., **1**, 481.
- (*m-chloro*). Form., **2**, 67.
- (*o-nitrochloro*). Form., **2**, 141.
- (*m-amidochloro*). Combin. avec HCl, **2**, 141-142.
- (*méthyl-o-amidochloro*). Form. Propr., **2**, 310.
- SUCCINIMIDE. Act. de Cl, de Br, *dér. dibromé*, **1**, 476-477.
- SUCCINIQUE NORMAL (nitrile). Prépar. Propr., **1**, 618.
- SUCCINYL-SUCCINIQUE (Éther). Act. de la phénylhydrazine, **1**, 408.
- (Éther). Act. de la p-toluidine, **2**, 560.

- (*phénylméthyl-p-tolyl*). Form. Propr., **2**, 208-209.
- (*phénylméthyl-p-tolyl*). Form. Propr., **2**, 208-209.
- (*phénylméthyl-3-naphtyl*). Form. Propr., **2**, 208-209.
- (*triphényl*). Form. Propr., **2**, 208-209.
- (*méthylphényl*) nonsymétr. Form. Propr., **2**, 209.
- (*éthylphényl*). Form. Propr., **2**, 209.
- (*di-isobutylphényl*). Prépar. Propr., **2**, 283.
- SULFURE (*penta*) de Na. Act. de PbO et d'Ag<sup>2</sup>O, **2**, 431.
- SULFURES (corps volatils). Procédé d'anal., **2**, 34.
- SULFURES. Métallurgie, **2**, 344.
- (*poly*) de Na. Propr. Compos., **1**, 329. — Constit., **1**, 329-330.
- (*oxy*) de Ca et de Sr. Compos. Propr., **1**, 330.
- (*métalliques*). Act. des chlorures de Cu, **1**, 560.
- SULFUREUX (acide). Ses effets dans atmosphère des villes, **2**, 6-14.
- (*anhydride*). Format. dans combust. des pyrites, **1**, 9-22, 309-316.
- (*acide*). Son hydrate. Compos. Propr., **1**, 323.
- SULFUREUX (acide). Prépar. des solut., **2**, 256.
- SULFURIQUE (acide). Fabricat., **2**, 340.
- Purificat., **2**, 343, 353.
- (*acide*). Hydrate normal. Sa dens., **1**, 109. — Fabricat. par pyrites en Amérique, **1**, 182. — Dos. dans eaux et gaz, **1**, 184. — Son déplacement. par HCl, **1**, 198.
- (*monohydraté*) (acide). Densité d'après divers auteurs, **2**, 197-198.
- (*acide*) *du commerce*. Impuretés. Purificat., **1**, 383. — Concentrat., **1**, 412.
- (*libre*). Dos. dans vinaigre, **2**, 437.
- (*acide*). Fabricat., **2**, 270, 272.
- (*anhydride*). Format. dans combust. des pyrites, **1**, 9-22, 309-316.
- SYLVIQUE (acide). Constit. Act. de H naiss., **2**, 215.
- Act. sur liqueur de Fehling, **2**, 441.
- TANNIQUES (acides). Réact. Propr., **2**, 149-151.
- TATRIQUE (acide). Dos. dans les lies de vin, **2**, 265.
- (*para*). Acide dér. de l'ac. fumarique, **2**, 486, 487.
- (*méso*), ac. Sels divers, **1**, 126.
- TATRIQUES. Acides. Leurs sels de Ca, **2**, 486, 487.
- TATRONIQUE (*éther* et *amide*). Prépar. Propr., **1**, 572.
- TELLURE (azotate basique de), **1**, 204.
- (*bioxyde* de). Son azotate et son sulfate (rech. de Klein), **1**, 203-207.
- (*oxysulfure* de). Propr., **2**, 37.
- TELLUREUX (acide). Combin. av. les acides, **1**, 198-207. — Prépar., **1**, 200, 203.
- (*anhydride*). Prépar. Propr., **1**, 203, 204.
- TEMPÉRATURE d'ébullition absolue. Rapp. avec le binôme de dilatat., **1**, 108.
- TERPÈNES. Format., **1**, 511.
- de différ. essences, **2**, 292-295.
- TERPINOL. Compos., **1**, 529. — Propr., 530.
- Compos. Propr., **2**, 105-108.
- TERRE NITREUSE (anal. d'une). (*Lubavine*), **1**, 248.
- TETRAMÉTHYLAMMONIUM (hydrate de). Chal. de form., **2**, 191.
- (*carbonates* de). Chal. de form., **2**, 191, 192.
- (*sels* de). Act. sur sels correspond. de K et de Na, **2**, 191-194.
- THÉBAÏNE (*bromo*), **2**, 87.
- (*morpho*). Form. Sels. Propr., **2**, 87-88.
- THÉBAÏNE. Act. d'HCl et HBr fumants, des iodures alcool. de PCl<sup>3</sup>, **2**, 87-88.
- THÉOBROMINE. Prépar. Propr. Sels. Act. des acides, des alcalis, **1**, 44.
- Sa transform. en caféine. Sa prés. dans le cacao, **1**, 45.
- THIÉNYL-ACÉTONE (*phényl*). Form. Propr. Act. de l'hydroxylamine, **2**, 551.
- THIÉNYLE (*di*). Format. Propr., **2**, 551.
- THIONOXÉTHYLE (chlorure de). Form. Propr., **1**, 328.
- THIONYLE (chlorure de). Act. sur H<sup>2</sup>S, sur mercaptide de sodium, **1**, 327. — Act. de SeO<sup>2</sup>, de S, **1**, 331.
- Act. de P<sup>2</sup>S<sup>3</sup>, **1**, 332.
- THIOPHÈNE. Dér. *chlorés sulfonés, sulfinés, amides* correspond., etc., **2**, 546-548. — Act. du chloral, du

- méthylal, de l'alcool benzylique, **2**, 518-550. — Homologue supérieur, **2**, 550. — Act. de la chaleur. Act. du chlorure de benzoyl, **2**, 551.
- constit. *Dér. dibromé, dér. sulfoné et dibromosulfoné*. Constitut. Propr., **2**, 158-160.
- *dér. iodés*, **2**, 212, 213. — *Dér. éthylique propyl. butyl. méthyl.* Propr. Réact., **2**, 213. — *Dér. iodonitré, dibromodinitré*, **2**, 213, 214.
- $\beta$ -THIOPHÈNE-SULFONÉS, acide, chlorure, amide, *dér. dibromés*, anhydrides et acides de ces dérivés, **2**, 159, 160.
- THIOTOLÈNE, *dér. bromés*. Prépar., Propr. Act. de l, **2**, 550, 551.
- THORINE. Sa vérit. composition, **2**, 434.
- THORIUM (perox. de), **1**, 57.
- séparat. d'avec cérium, **1**, 79.
- THUJA (huile de). Compos., **1**, 41.
- THUIOLS (de l'huile de *thuis occidentalis*). Prépar. Propr., **1**, 41, 42.
- TRYMOL. Act. sur ac. malique, **2**, 629. — Ses *dér. azoïques et diazoïques*, **2**, 640.
- THYMOL (*nitroso*). Form. Propr., **2**, 241.
- TRYMOQUINONE. Prépar. Propr. Réact., **2**, 241.
- TISSUS. Product. directe des couleurs d'aniline, **2**, 273, 274.
- TITANIQUE (acide). Act. de H, **1**, 559.
- *glatineux* (acide). Form., **1**, 559.
- TITANE (nouv. composés du). Fluoxysels. Compos. Prépar., **2**, 260.
- (sulfure de). Prépar. Propr. anal., **1**, 558, 559.
- TOLANE (tétrachlorure de). Form., **1**, 510.
- TOLIDINES (dérivés de l'*o* et du *p* azo-toluène, et de l'*o* toluène azo-*m*-toluène). Form. Propr. Constitut. Sels, *dér.*, **1**, 502-505.
- (*perbromure de*). Act. de l'alcool bouill., **1**, 503.
- TOLUÈNE. Act. de  $\text{CH}^2\text{Cl}$  en prés. d' $\text{Al}^2\text{Cl}^6$ , **1**, 50. — Format., **1**, 196.
- (*éthyl.*). Format., **1**, 195.
- (*isopropyl.*). Format., **1**, 321.
- (*isobutyl-o-amido*). Son isomère. *Dér. acétylés et benzoylés*, react., **1**, 340.
- (*phénol-p-azo-p-amido*). Act. d' $\text{HCl}$ , **1**, 344.
- ( $\beta$ -*propyl.*). Format., **1**, 353.
- (*o* et *p-nitro*). Oxydat. par ferricyanure de K, **1**, 85.
- (*diazoparamido*). Transform. en *dér. amido-azoïque*, **1**, 142.
- (*amidoazopara*). Propr. Constit., **1**, 142. — *Dér. leurs tol, etc.*, **1**, 143.
- (*benzolato-p*), ba **1**, 502.
- (*o* et *p-azo*) [ou qui en dérivent], **1**, TOLIDINES.
- (*formanhydro-is* par. Propr., *dér. Compos. Constitut.* — (*para-propylène*). **2**, 296.
- (*diméthylamido*) Sels, *dér. sulfoné* 308, 309.
- (*dinitro*). Constit., — (*chloronitro*). (Propr. Réact., **1**, TOLUÈNE-SULFONÉ Prépar. Propr. Sels *p*-TOLUIDINE (*azop* Form., **1**, 143.
- oxydat. par ferric 639.
- (*roso*). Form. Prop — (*leuco*). Form. Pr — (*nitro*). Act. de  $\text{C}^2$  — (*nitro-ortho*) fusi dérivés, **1**, 444.
- TOLUIDINES NITRÉES. tut., **2**, 292.
- TOLUIDINES (*o* et *p*). poids spécifiques, — Act. de  $\text{H}^2\text{O}$  sur **1**, 306.
- TOLUIDINES (*dialky*) i d' $\text{AzO}^2\text{H}$  fumant, **2** des *dér. nitrés*, 541
- TOLUIDINES (*phthal*). **2**, 495.
- TOLUIQUE (méta). Ald *dinitrés*; leur pré 291.
- (*o, m, p*). Aldéhyde **2**, 289, 290.
- TOLUIQUES ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  des. Prépar. Propr. TOLUQUINOLÉINE-SULF Prépar. Propr., **2**, 241-242.
- TOLUQUINONE. Prep 241-242.
- TOLUYLIQUE (*isobutyl* **1**, 340.
- TOLUYLIQUES (*o* et *m*) Propr. Réact., **1**, TRAVAIL MAXIMUM (p servat. de M. Be 272.
- TRIMÉTHYLÈNE (dériv — (*benzoyl*). Act. de 538.
- (*acétyl*). Form., **2**, — (*acétyl*). Form., **1**,

- (*benzoyl*). Form. Constitut., **1**, 35.  
TRIMÉTHYLÈNE-CARBONIQUE (*acétyl*) ac. Form. Constit. Propr., **1**, 34.  
— (*benzoyl*) acide. Form. Constit. Propr., **1**, 35.  
TRIMÉTHYLÈNE-CARBONIQUE (*acétyl*) ac. Form. Propr., **2**, 538-539.  
— (*acétylméthyl*) ac. et éther. Form. Propr., **2**, 538-539.  
TRIMÉTHYLÈNE-DIAMINE. Prépar. Propr. Sels, **2**, 385-386.  
TRIMÉTHYLÈNE *mono* et *di* carboniques (*acides*). Constit. Act. d'HBr.  
TRIMÉTHYLÈNES DI ET TRI CARBONQUES (*acides* et *éthers*). Form. Compos. Propr., **2**, 151. — Anhydride, sels, **2**, 151-152.  
TRIMÉTHYLÈNE-DISULFONÉ (*acide*). Prépar. Propr. Sels, **2**, 504.  
TRIMÉTHYLÈNE-TÉTRACARBONIQUE (*éther* et *acide*). Form. Compos., **2**, 308.  
TROPINE. Format., **1**, 256 et 349.  
— (*oxy*). Format., **1**, 256 et 349.  
TROPIQUE (*acide*). Format., **1**, 256.  
TUNGSTATES. Fabricat., **1**, 637.

**U**

- URANE. Acétates doubles, **2**, 52.  
— Sépar. d'av. Fe et Cr<sup>2</sup>O<sub>3</sub>, **2**, 269.  
URÉE. Prépar., **2**, 337.  
— Combin. avec éther acéto-acétique, **2**, 467.  
— (et dér. méthyles. Act. d'AzO<sup>2</sup>H), **2**, 456.  
— (allyl). Prépar. Propr. Réact. Sels, **1**, 46-47.  
— (dibromopropyl). Form. Propr. Réact. Sels, **1**, 46-47.  
— (bromallyl) bromhydrate de. Prépar. Propr. Réact. Sels, **1**, 46-47.  
— (bromopropylène bromhydrate de. Prépar. Propr. Réact. Sels, **1**, 46-47.  
— (méthylaldiphényl). Form. Propr., **2**, 207-208.  
— (éthylaldiphényl). Form. Propr., **2**, 207-208.  
— (triphényl). Form. Propr., **2**, 207-208.  
— (méthylphényl) non symétr. Form. Propr., **2**, 209.  
— (éthylphényl) non symétr. Form. Propr., **2**, 209.  
— (dioxypropyl dicarboxyaldiphényl). Form. Propr. Constit., **2**, 306.  
— (Di-isobutylphényl). Form., **2**, 284.

- (*mono et dipropylphényl*). **2**, 285-286.  
URÉES. Dér. des phénétols. **2**, 413.  
— (*sulfo*). Dér. des phénétols. Act. de Pl<sup>o</sup>. **2**, 413.  
— (*phénylbenzoyl*). symétr. Form. Propr., **2**, 484.  
— (*phénylpropion*). symétr. Form. Propr., **2**, 484.  
— (*diphénylactyl*). symétr. Form. Propr., **2**, 484.  
URÉTHANE (*carboxéthyl*). Form. Propr., **2**, 30.  
— (*oxypropyl-carboxyphényl*). Form. Propr., **2**, 305.  
URINES. Dos. rap. des mat. fixes. **1**, 73.  
L'URINE normales. Caract., **1**, 466.  
— *pathologiques*. Prés. d'albumides, **1**, 46., 550-552.  
URIQUE méthyl. Ac. Form. Propr. **1**, 401, 402. — React., **1**, 402, 405 — Voy. le mot PURINE.  
— diméthyl. Ac. Form. Propr., **1**, 401, 402. — React., **1**, 402 - 405 — (Voy. le mot PURINE.  
URIQUE (*β-méthyl*). Ac. Form. Constit. Sels. Propr. React., **2**, 408-412.  
— *α-diméthyl*. Ac. Form. Constit. Sels. Propr. React., **2**, 408-412.  
— (*β-diméthyl*). Ac. Form. Constit. Sels. Propr. React., **2**, 408-412.  
— *triméthyl*. Ac. Form. Constit. Sels. Propr. React., **2**, 408-412.  
— *tétraméthyl*. Ac. Form. Constit. Sels. Propr. React., **2**, 408-412.  
UROLINE. Format. par biliverdine, **1**, 123.  
UVITONIQUE acide. Prépar., **1**, 110. — Act. de la chal., **1**, 141.

**V**

- VALÉRIQUE (iso.). Acide. Form., 2, 197.  
— (chloroxy). Acide. Format., 4, 381.  
— ( $\beta$ -oxy). Acide. Prépar. Propr. Ether. Sels., 2, 276.  
VALERINE (div). Propr., 2, 279.  
VALÉROCHLORHYDRINE ÉTHYLIDENIQUE. Propr., 2, 279.  
VALÉROLACTONE. Prés. dans acide pyroligneux, 2, 276.  
VANILLINE. Act. de la diméthylamine, 2, 237.  
VAPEURS DANGEREUSES. — Appareil préservateur, 2, 345.



VAPORISATION (vitesse de) des liquides. Relat. av. poids moléculaire, **1**, 423.

VÉGÉTAUX (mat. colorantes rouges des). Leur anal., **2**, 2-6.

VERRE. Attaque par Cy (opinion de Wyrouboff et de Le Châtelier), **1**, 307 et 308. — Act. de la chal., **1**, 307.

— (tubes de). Leurs altérations dans div. conditions, **1**, 307-308.

— (à base de cryolithe). Fabricat. Compos., **2**, 443-445.

VINAIGRES. Dos. rapide des mat. fixes, **1**, 73.

— Dos. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  libre, **2**, 437.

VINCETOXINE. Glucoside de l'*Asclepias vincetoxicum*. Compos., **1**, 530, 620.

VINS. Dos. rapide des mat. fixes, **1**, 71.

— (mat. color. des). Propr. Anal., **2**, 2-6.

VINYLAMMONIUM (*triméthyl*). Hydrates. Propr. Format., **1**, 392-393.

VINYLMÉTHYLIQUE *dichloré* (éther). Prépar. Propr. Act. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  étendu, **2**, 277-278.

VIOLET DE PARIS sulfoconjugué. Fabricat., **1**, 455.

VIOLET LAUTH. Format. Propr. Constitut., **1**, 564-566.

— (*isomère du*), **1**, 565. — Constit., **1**, 566.

VOLUMES SPÉCIFIQUES. De Cl, Br, I, **1**, 248.

## X

XYLÈNE. Format., **1**, 196.

— (*nitro*). Format. Propr., **1**, 342. — Réduct., **1**, 343.

— (*ortho*) sulfure; *Diiodure dibromure*. Act. de l'aniline, **2**, 358-369.

— (*m-azo*). Base qui en dérive. Sa réduct., **1**, 504.

XYLÈNES (alcools dér. des). Rech. de Colson. Prépar. Propr., **1**, 6-8.

— Leur dos. dans goudrons de houille anglais, **1**, 518-520.

— (*p*). Prépar. à l'état de pureté, **1**, 520.

— Act. de  $\text{PCl}^3$ , **2**, 577.

— (*tétrabromo-ortho*). Form. Propr., **2**, 638-639.

XYLÈNE (*p*-nitrophénylazo- amido-méta). Form. Propr., **2**, 59-60.

XYLÈNE (*bromopara*). Prépar. Propr., **2**, 495.

XYLÉNIQUES. Glycols et alc. par. Propr. Réact., **1**, 6.

XYLÉNOL. Form. Propr., **1**, 6.

*m*-XYLIDÈNE-ANILINE. Form.

**2**, 250.

*m*-XYLIDÈNE-PHÉNYL-HYDRAZ.

Propr., **2**, 290.

*o*-XYLIDINE. Form. Sels.

tylé, **1**, 343.

XYLIQUES (*monobromo*) Act.

**2**, 369.

— (*oxy*). Acides. Form., **2**.

XYLYLÈNE (*ortho*). Cyadure.

Propr., **1**, 487.

*o*-XYLYLÈNE-BIMALONIQUE (ét.

Dér. *dichloré*. Propr., **2**.

## Y

Yttrium (perox. d'), **1**, 56.

## Z

Zinc. Séparat. d'avec Ni, **1**.

— (sulfate ammoniacal de de sa format. Phénom. q.

pagnent, **1**, 272-277.

— Dos. par procédés de Schaffner, **1**, 417. — Sép.

Ni, **1**, 425.

— Poids atom., **1**, 608.

— (sels basiques de). Form.

**2**, 121.

— (oxychlorure de). Form.

**2**, 122.

— Sépar. d'av. Cu, **2**, 268.

d'av. Cr, **2**, 269.

— (*résidu de*). Utilisat., **2**.

— (*oxyde de*). Fabricat., **2**.

— (hydrate de). Prépar., **2**.

ZINC-ÉTHYLE. Act. sur aldé-

rées, **1**, 138.

— Act. sur aldéhyde  $\alpha$ -crotonique, **2**, 217-219.

ZINC-ISOPROPYLE. Act. sur

ral, **1**, 140.

ZINC-MÉTHYLE. Act. sur a-

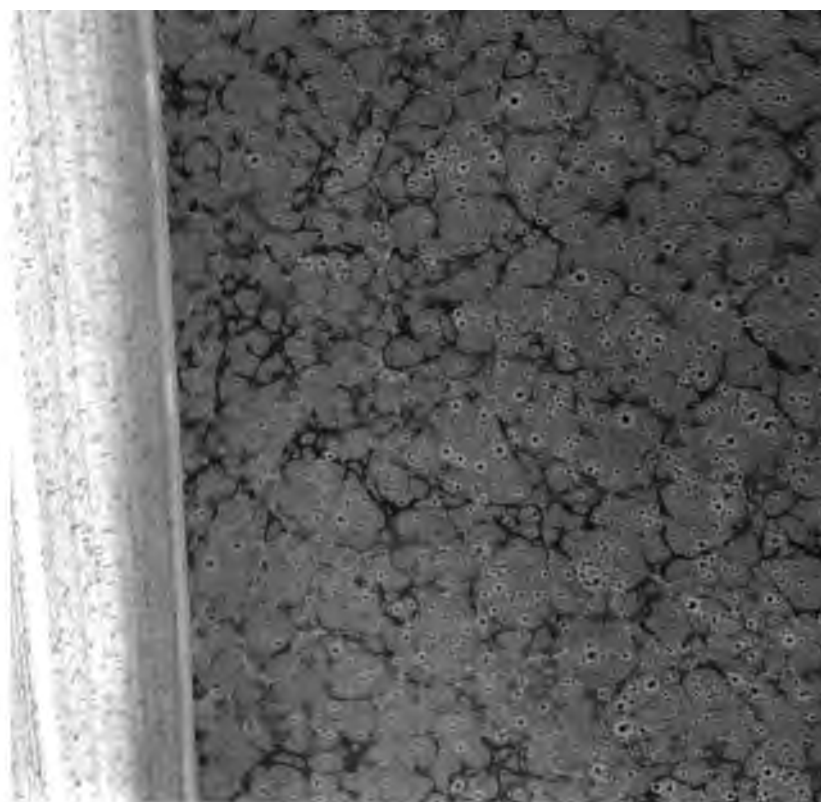
rées, **1**, 138.

ZINCO-AMMONIAQUES (compar. et emploi dans l'in









CHEMISTRY

Central Library of Chemistry  
University of Cambridge

Gift to Balliol  
Oxford Library

